

ZUR DEUTUNG OPTISCHER EIGENSCHAFTEN
KOLLOIDALEN GOLDES

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
—

Vorgelegt von
CHRISTEL NOETZOLD
—
aus Arolsen

Marburg/Lahn 1975

1976
—

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

ZUR DEUTUNG OPTISCHER EIGENSCHAFTEN
KOLLOIDALEN GOLDES

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



Vorgelegt von

CHRISTEL NOETZOLD
aus Arolsen

Marburg/Lahn 1975



Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität
Marburg / Lahn als

Dissertation angenommen am 13.2.1976

Tag der mündlichen Prüfung am 1.3.1976

Berichterstatter : Prof. Dr. H. Wolter

Mitberichterstatter : Prof. Dr. G. Ludwig

Inhaltsverzeichnis .

	Seite
Abbildungen.	3
Tabellen.	5
1. Einleitung.	6
2. Experimentelle Methoden.	8
2.1. Gold-Hydrosole.	8
2.2. Goldkolloide in Glas.	10
3. Absorptionsbänder.	15
3.1. Zerlegung des Absorptionsspektrums massiven Goldes in einzelne Bänder.	15
3.2. Zerlegung der Absorptionsspektren kolloiden Goldes in einzelne Bänder.	20
3.3. Begründung der vorgenommenen Bandaufteilung mit Hilfe der Arbeiten von JOOS und KLOPFER sowie von GOOS.	33
4. Das Absorptionsband C.	41
4.1. Vergleich der Absorptionsbänder mit den WOLTER'schen Auflockerungskurven.	41
4.2. Strukturvergleich zwischen Kolloiden und Schichten.	45
4.3. Das Band C im Energiebandschema des Goldes.	51
4.4. Das Band C als Volumenplasmaanregung.	56
5. Das Absorptionsband D.	63
6. Ein Vergleich der Absorption in Silberkolloiden und in Silber-Gold-Kolloiden.	67
6.1. Die Absorptionsbänder in Silberkolloiden.	67
6.2. Der Einfluß von Silberkolloiden auf Goldkolloide.	70
6.3. Plasmaanregungen in Schichten und in Kolloiden.	73
7. Zusammenfassung.	78
8. Literaturverzeichnis.	83

Abbildungen :	Seite

1. Massivwerte für 2nk von Gold als Funktion der Wellenlänge nach verschiedenen Autoren.	9
2. Durchlässigkeitsspektrum eines Silberkolloids in Quarzglas als Funktion der Wellenlänge.	13
3. Durchlässigkeitsspektrum eines Silber-Gold-Kolloids in Quarzglas als Funktion der Wellenlänge.	14
4. 2nk des Goldhydrosols K_{XX} als Funktion der Wellenlänge, zerlegt in einzelne Absorptionsbänder.	22
5. 2nk des Goldhydrosols K_{XXII} als Funktion der Wellenlänge, zerlegt in einzelne Absorptionsbänder.	23
6. 2nk des Goldhydrosols K_{XXIV} als Funktion der Wellenlänge, zerlegt in einzelne Absorptionsbänder.	24
7. 2nk des Goldhydrosols K_{XXVI} als Funktion der Wellenlänge, zerlegt in einzelne Absorptionsbänder.	25
8. 2nk des Goldhydrosols K_{XXVIII} als Funktion der Wellenlänge, zerlegt in einzelne Absorptionsbänder.	26
9. 2nk des Goldhydrosols K_{XXX} als Funktion der Wellenlänge, zerlegt in einzelne Absorptionsbänder.	27
10. 2nk des Goldhydrosols K_{XXXI} als Funktion der Wellenlänge, zerlegt in einzelne Absorptionsbänder.	28
11. 2nk des Goldhydrosols K_{XXXII} als Funktion der Wellenlänge, zerlegt in einzelne Absorptionsbänder.	29
12. 2nk des Goldhydrosols K_{XXXIII} als Funktion der Wellenlänge, zerlegt in einzelne Absorptionsbänder.	30

13. $2nk$ des Goldhydrosols K_{XX} als Funktion der Wellenlänge, zerlegt in die Bänder A, Z und D. 35
14. $2nk$ des Goldhydrosols K_{XXVIII} als Funktion der Wellenlänge, zerlegt in die Bänder A, Z und D. 36
15. Absorptionsspektrum dünner Goldschichten nach GOOS als Funktion der Wellenlänge sowie - zum Vergleich - $2nk(\lambda)$ der Hydrosole K_{XX} und K_{XXVIII} . 38
16. Absorptionsspektren nach der Theorie der homogenen Auflockerung²⁶ berechnet aus Massivwerten von OTTER. 43
17. Partikel eines Goldhydrosols in 240 000-facher Vergrößerung; Durchmesser des kleinsten Teilchens $92,5 \text{ \AA}$, Durchmesser des größten Teilchens $500 \text{ \AA}$. 47
18. Partikel eines Goldhydrosols in 240 000-facher Vergrößerung mit besonders deutlicher innerer Struktur. 47
19. Partikel eines Goldhydrosols in 240 000-facher Vergrößerung; mehrere Teilchen mit deutlich sichtbaren Unregelmäßigkeiten in der Struktur. 47
20. Kubisch flächenzentriertes Gitter. Die (111)-Oktaederfläche ist die dichteste Kugellagenebene (aus CORRENS). 49
21. Brillouinzone für das kubisch flächenzentrierte Gitter. Die wichtigsten Symmetriepunkte und -linien sind mit ihren Benennungen eingezeichnet (aus MADELUNG). 49
22. Die Fermifläche des Kupfers im wiederholten Zonenschema (nach MACKINTOSH). 52
23. Die Fermifläche von Kupfer nach PIPPARD. Die Fermifläche berührt die Brillouinzone im Mittelpunkt der hexagonalen Flächen. Die beiden eingezeichneten "Bauch"-Extremalbahnen sind mit einem B gekennzeichnet, die extremale Halsbandbahn durch ein H. 52

24. Energiebandschema für Gold; E_f ist die Fermienergie mit 7,208 eV. 54
25. Qualitativer Vergleich des Durchlässigkeitspektrums eines gemessenen Silber-Gold-Kolloids in Quarzglas mit dem aus einem Silber-Kolloid und dem Hydrosol K_{XXXII} berechneten Durchlässigkeitspektrum eines Silber-Gold-Kolloids. 71

T a b e l l e n .

1. Vorausberechnete und gemessene Partikeldurchmesser der Hydrosole K_{XX} bis K_{XXXIII} . 11
2. Massivwerte für $2nk(\lambda)$ nach OTTER, von FRAGSTEIN, SCHULZ und GOOS. 17
3. Berechnete Maxima der Oberflächenplasmaschwingungen für Goldkolloide in Quarzglas und in Wasser nach Formel (21). 77

1. Einleitung .

In den letzten 20 Jahren wurden sehr viele Untersuchungen an Silber- und Goldkolloiden und an dünnen Silber- und Goldschichten durchgeführt, um die optische Anomalie dieser Metalle im Bereich geringer Schichtdicken nachzuweisen. FRAGSTEIN und RÖMER¹ kamen durch Vergleich mit den MIE'schen² Werten zu dem Ergebnis, daß man eine " 'echte' Änderung der optischen Konstanten für sicher halten" muß³. Und zwar verknüpften sie den "vermuteten Schichtdickeneffekt nur mit dem Verhalten der freien Elektronen" und hielten "einen Einfluß der Schichtdickenänderung auf das Bandschema zum mindesten für viel kleiner" ⁴ als bisher angenommen wurde. Auch FRAGSTEIN und SCHOENES⁵ unterstrichen, daß sich die Teilchengrößenabhängigkeit wesentlich nur auf den von den freien Elektronen herrührenden Anteil auswirkt.

Sie kamen damit zu den gleichen Ergebnissen wie PLANCK⁶ und POGANY⁷, die schon 1914 bzw. 1916 die mittlere freie Weglänge sowie die Anzahl der freien Elektronen für den Schichtdickeneffekt verantwortlich machten. WOLTER⁸ zeigte in seiner Abhandlung "Über neue Resonanzstellen im Absorptionsspektrum dünner Metallschichten", daß eine solche Theorie zur Erklärung des Schichtdickeneffektes nicht ausreicht, denn der Anteil der gebundenen

Elektronen darf auf keinen Fall vernachlässigt werden. Vielmehr hängt die beobachtete Anomalie der optischen Konstanten von der Auflockerung der dünnen Schichten gegenüber dem Massivmaterial und der daraus resultierenden Reduzierung der Wechselwirkungskräfte ab und wird nur geringfügig durch das Verhalten freier Elektronen beeinflusst⁹. COTTIN und WOLTER¹⁰ bestätigten diese Auflockerungstheorie an dünnen Kupferschichten, WOLTER und der Verfasser in einer früheren Arbeit¹¹ an feinen Goldhydrosolen.

Parallel zu diesen optischen Untersuchungen wurden immer öfter Energieverlustspektren gemessen und gedeutet, zunächst die der Alkalimetalle und ihrer Salze, dann auch die der Edelmetalle, besonders die Spektren von Silber^{12, 13, 14} und Gold¹⁵. Die auftretenden Energieverluste wurden als Oberflächen- bzw. als Volumen Anregung interpretiert.

Bis heute fehlt eine koordinierende Darstellung der verschiedenen Effekte in ihrer Abhängigkeit von der Partikelgröße und von der Frequenz; denn fast alle Autoren der oben angeführten Arbeiten zogen jeweils nur einen Effekt zur Deutung der Spektren in Betracht, Deshalb sollen in der vorliegenden Arbeit die Spektren von Goldkolloiden im Wellenlängenbereich von 3000 Å bis

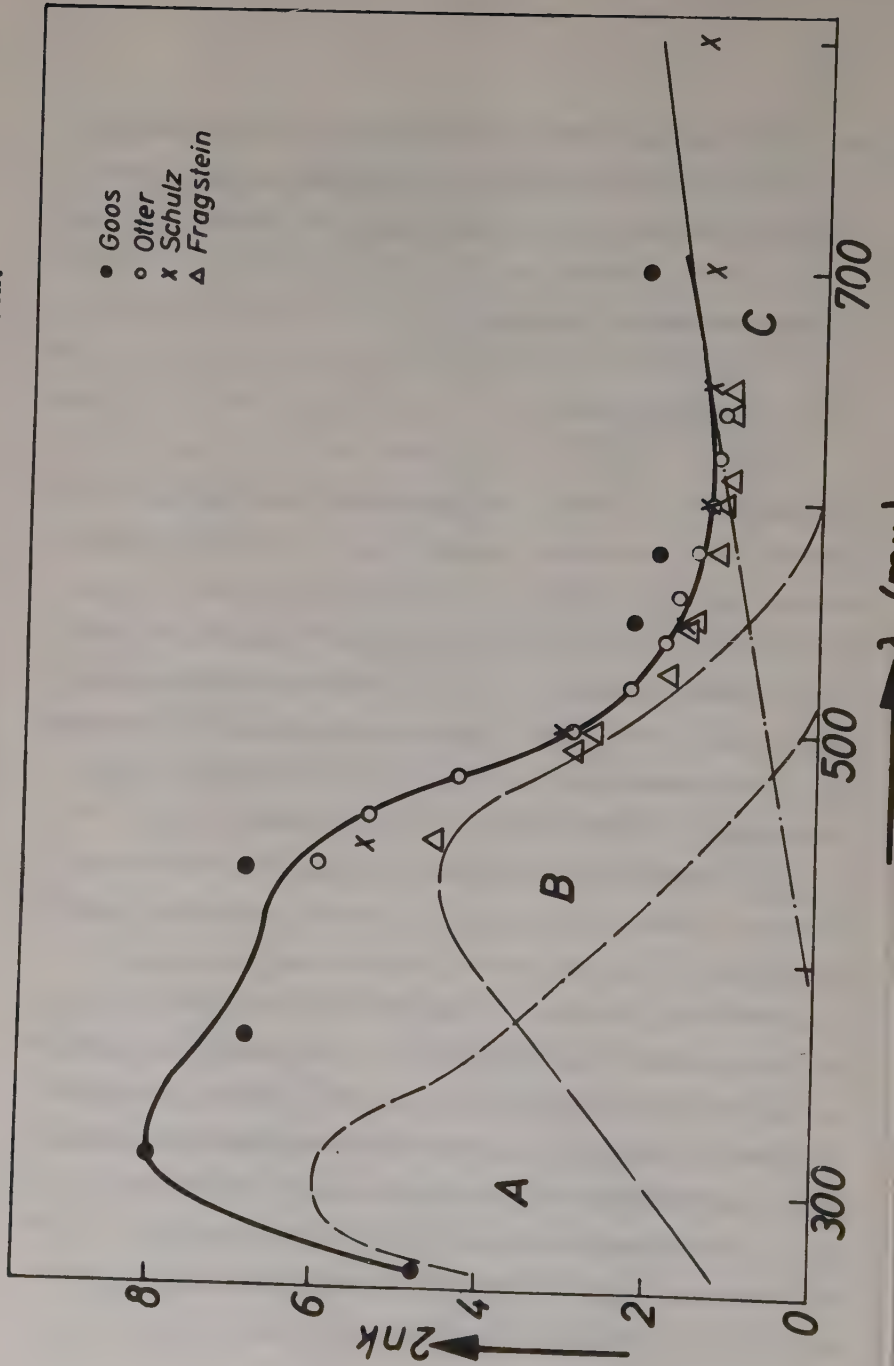
8000 Å in einzelne Bänder zerlegt und die verschiedenen, sie hervorruhenden Absorptionsmechanismen in ihrer Abhängigkeit von der Schichtdicke beschrieben werden.

2. Experimentelle Methoden .

2.1. Gold-Hydrosole .

In dieser Arbeit wurden die gemessenen Durchlässigkeitspektren bzw. die daraus resultierenden Absorptionsspektren diverser Hydrosole und Kolloide in Glas mit den am massiven Metall gewonnenen Ergebnissen verglichen. Werte für das Massivmaterial liegen in großer Zahl von anderen Autoren vor (Abb. 1); die Kolloidwerte gewann der Verfasser dieser Arbeit aus eigenen, nach der ZSIGMONDY'schen Keimmethode¹⁶ selbst hergestellten Hydrosolen ($K_{XX} - K_{XXXIII}$). Dazu wurden Goldchloridlösungen mit nur wenige Ångström großen Keimlingen eines vorher gewonnenen Phosphorgoldsols versetzt und mit Hydroxylaminchlorhydrat reduziert, so daß sich die entstandenen Goldatome an die Phosphorgoldkeimlinge anlagerten. Durch exakte Dosierung der einzelnen Flüssigkeiten konnte der Reduktionsverlauf so genau gesteuert werden, daß die vorausberechneten und die elektronenmikroskopisch gemessenen Partikeldurchmesser nur um wenige Prozent voneinander abwichen. Erst bei einer Verfünzfachung des Durchmessers differierte der gemessene Wert wesentlich vom berechneten.

Abb. 1 : Massivwerte für 2nk von Gold als Funktion
der Wellenlänge nach verschiedenen Autoren.



Allerdings ist zu berücksichtigen, daß diese Diskrepanz zwischen gemessenem und berechnetem Durchmesser bei K_{XXXIII} besonders an der für statistische Zwecke sehr spärlichen Zahl elektronenmikroskopisch aufgenommener Teilchen liegt. Während nämlich bei den feinen Hydrosolen jeweils über 100 Partikel ausgezählt und vermessen wurden, konnten bei dem größten Hydrosol weniger als 10 Partikel photographisch erfaßt werden, so daß keine exakte Mittelwertbildung möglich war.

Die vorausberechneten und die gemessenen Partikeldurchmesser sind in Tabelle 1 noch einmal wiedergegeben.

Die Absorption wurde bei allen Hydrosolen mit einem Bausch & Lomb-Spektrophotometer Spectronic 505 gemessen. Das Gerät zeichnete im Zweistrahlenverfahren die Durchlässigkeit der Probe im Vergleich zu der ihrer Blindprobe auf. Einzelheiten darüber sind einer früheren Arbeit¹¹ zu entnehmen.

2.2. Goldkolloide in Glas .

Die Kolloide in Glas wurden den Angaben des Verfassers entsprechend von einer nach altböhmischen Rezepten arbeitenden Glasmanufaktur hergestellt. Das geschah in einem Prozeß, der - ähnlich wie bei den Hydrosolen - auf der Reduktion von Gold- bzw. Silbersalzen basiert. Die kolloidalen Teilchen wachsen, wie DOREMUS¹⁷ zeigen

T a b e l l e 1 :

Vorausberechnete und gemessene Partikeldurchmesser

der Hydrosole K_{XX} bis K_{XXXIII} .

Hydrosol	ρ_{normiert}	$(N_{\text{normiert}})^{-1}$	ρ_{gemessen} 10^{-8} cm^3	$\rho_{\text{berechnet}}$ 10^{-8} cm^3
K_{XX}	1,0	1,00	73	73
K_{XXII}	1,5	3,37	109	110
K_{XXIV}	2,0	8,00	135	146
K_{XXVI}	2,5	15,63		150
K_{XXVIII}	3,0	27,00	182	221
K_{XXX}	4,0	64,00	266	292
K_{XXXI}	5,0	125,00		365
K_{XXXII}	8,0	512,00		584
K_{XXXIII}	16,0	4096,00	692	1175

ρ = Partikeldurchmesser,

$N = C / V$ = Anzahldichte der Partikel.

konnte, in Glas ähnlich heran wie in Wasser, denn beide einbettenden Medien üben auf die heranwachsenden wie auf die bereits existenten Kolloide keine separierende Schutzfunktion aus, so daß eine Anlagerung kleiner Goldpartikel an größere sehr wohl möglich ist.

Zur Herstellung der Kolloide wurden die speziellen Verfahren der Glasmanufaktur genutzt. Abbildung 2 zeigt qualitativ das Durchlässigkeitsspektrum eines Silberkolloids in Quarzglas im Wellenlängenbereich von 2500 Å bis 8000 Å. Zu einer quantitativen Bestimmung der Durchlässigkeit muß der Eichfaktor $f(\lambda) < 1$ im untersuchten Wellenlängenbereich bestimmt werden. Dieser Normierungsfaktor ist in geringem Maße frequenzabhängig, da für den vergleichenden Strahlengang nur ein Prisma (brechender Winkel : 10°) zur Verfügung stand, das das Licht etwas zu stark schwächte. Für die in Abschnitt 6 erfolgte Auswertung sind aber qualitative Angaben voll ausreichend, so daß auf die quantitative Bestimmung der Durchlässigkeit verzichtet werden konnte. Entsprechendes gilt für Abbildung 3, die die Durchlässigkeit eines Silber-Gold-Kolloids in Quarzglas zeigt. Ein separates Goldkolloid in Quarzglas konnte in der Glasmanufaktur nicht hergestellt werden. Deshalb wurde bei den weiteren durchgeführten Vergleichen auf die Goldhydrosole zurückgegriffen. Die Übereinstimmung war unter den gegebenen Voraussetzungen ausgezeichnet.

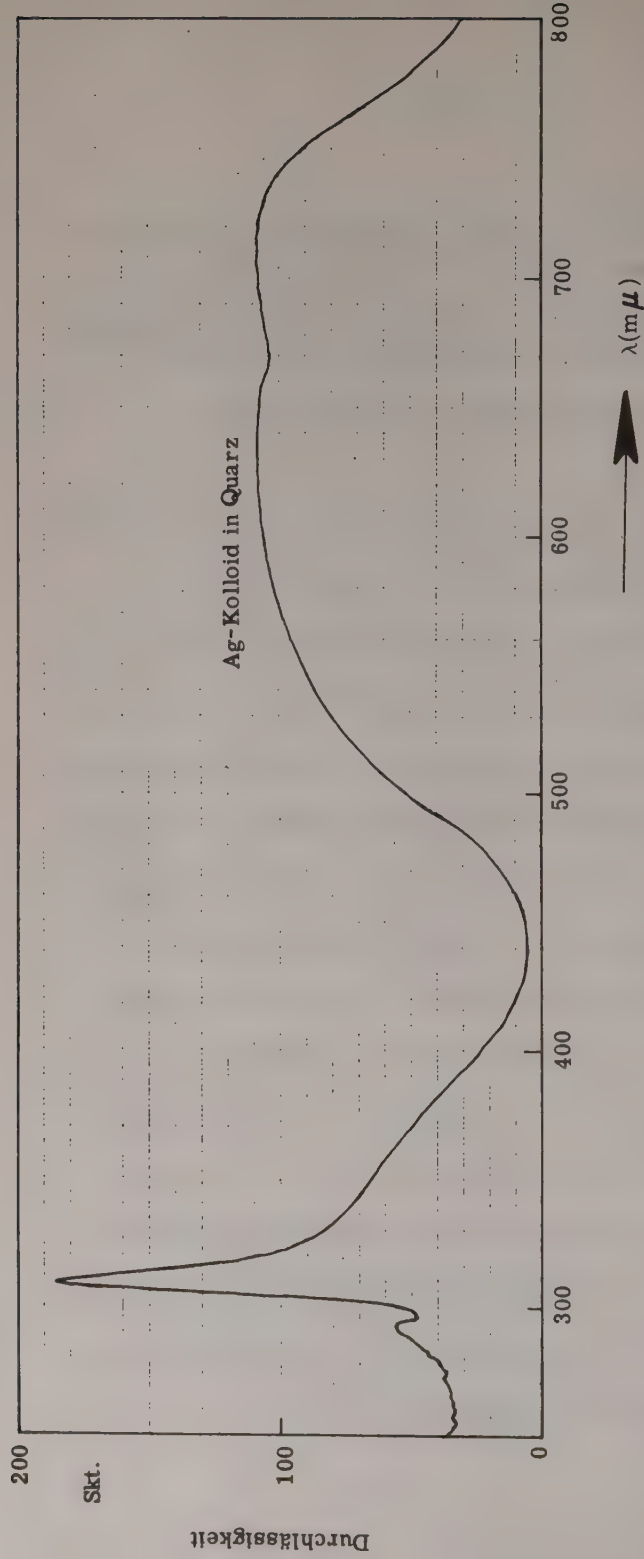


Abb. 2 : Durchlässigkeitspektrum eines Silberkolloids in Quarzglas als Funktion der Wellenlänge (die Durchlässigkeit ist nur qualitativ angegeben; siehe S. 12).

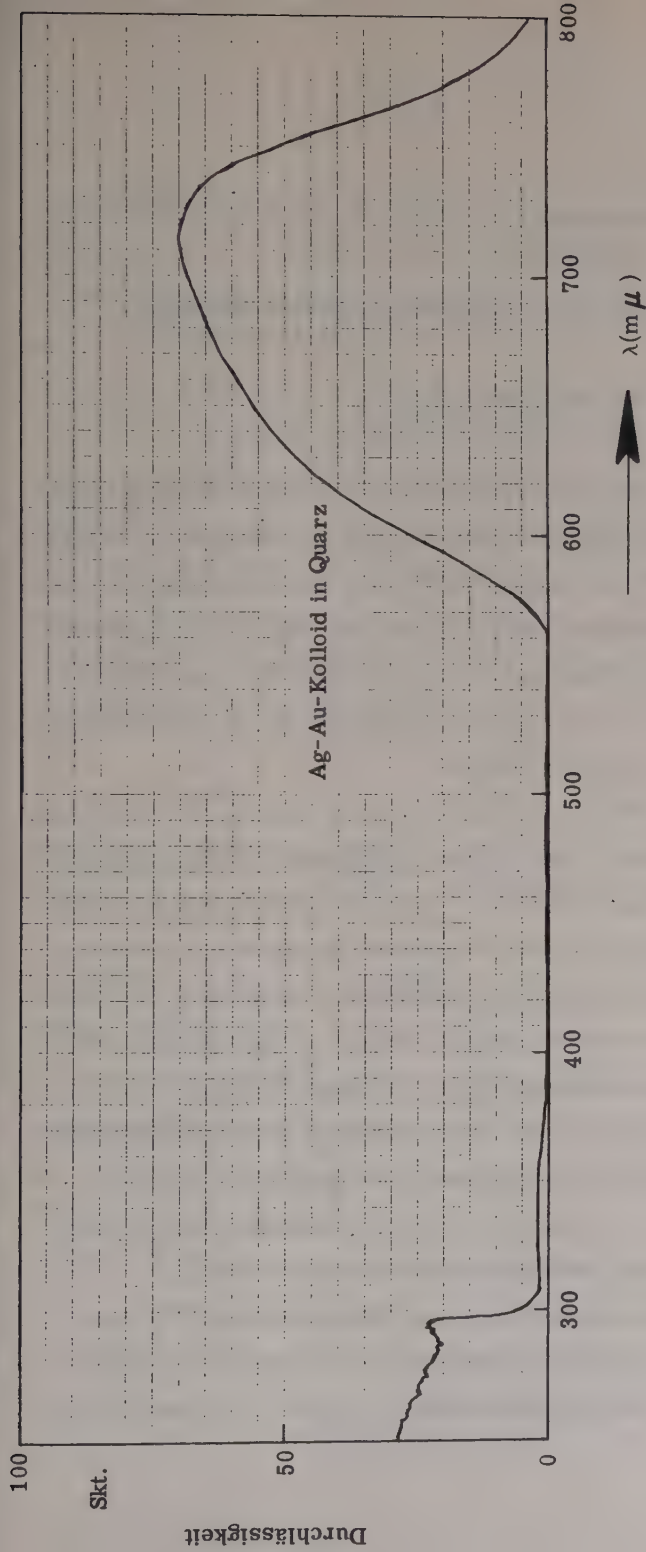


Abb. 3 : Durchlässigkeitsspektrum eines Silber-Gold-Kolloids in Quarzglas als Funktion der Wellenlänge (die Durchlässigkeit ist nur qualitativ angegeben; siehe S. 12).

3. Absorptionsbänder .

3.1. Zerlegung des Absorptionsspektrums massiven

Goldes in einzelne Bänder .

Grundlage zu der vom Verfasser vorgenommenen Aufteilung der Spektren in verschiedene Absorptionsbänder sind die Angaben JOOS' und KLOPFER's¹⁸, die die optischen Konstanten von massivem Kupfer, Silber und Gold im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich bei verschiedenen Temperaturen gemessen und an Hand der Elektronentheorie der Metalle gedeutet haben.

Sie untersuchten das Absorptionsprodukt $n \cdot k$ sowie die Polarisationsgröße $n^2 - k^2$ in Abhängigkeit von der Frequenz und schlossen auf Grund der thermischen Aufspaltung der Kurven auf die Ursache der Absorption.

Und zwar treten bei massivem Material drei verschiedene Absorptionsmechanismen im Wellenlängenbereich von 2600 Å bis 7000 Å auf: die primäre Quantensprungabsorption (direkte Bandübergänge), die sekundäre Quantensprungabsorption (indirekte Bandübergänge) und in ganz geringem Umfang die klassische Metallabsorption (nähere Ausführungen z.B. bei MAYER und NABY¹⁹) .

Bei Silber sind die Verhältnisse sehr übersichtlich, da sich die Absorptionsprozesse in den einzelnen Wellen-

längenbereichen nicht überlappen. Bei Gold dagegen tragen in den gleichen Wellenlängengebieten verschiedene Effekte zur Energieabsorption bei.

JOOS und KLOPPER¹⁸ zeigen auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Fermikante, daß bei massivem Gold die primäre Quantensprungsabsorption bis weit in den sichtbaren Spektralbereich hineinragt. Sie besteht aus mehreren, sich überlappenden Bandübergängen, von denen zwei in den gemessenen Spektralbereich fallen; der eine Bandübergang nimmt bei $3000 \text{ \AA}$ ($4,1 \text{ eV}$) maximale Werte an, der andere bei $4300 \text{ \AA}$ ($2,9 \text{ eV}$).

Zum gleichen Resultat führen auch die dieser Arbeit zugrundeliegenden Massivwerte von GOOS²⁰, OTTER²¹, RÖMER und von FRAGSTEIN²² und SCHULZ²³ (Tabelle 2).

Das Absorptionsprodukt $2nk(\lambda)$ setzt sich im ultravioletten und im daran anschließenden sichtbaren Bereich unterhalb von $5000 \text{ \AA}$ aus dem energiehöheren Band A und dem energieärmeren Band B (Abb. 1) zusammen. JOOS und KLOPPER¹⁸ schreiben das Band A einem $(5 d^{10} 6 s - 5 d^{10} 6 p)$ - Übergang und das Band B einem $(5 d^{10} 6 s - 5 d^9 6 s^2)$ - Übergang zu. Im ersten Fall haben die Ableitungen $dE / d\vec{k}$ der beiden Energiebänder entgegengesetzte, im zweiten Fall gleiche Vorzeichen.

T a b e l l e 2 :

Massivwerte für 2 n k nach OTTER, von FRAGSTEIN,

SCHULZ und GOOS .¹¹

(mμ)	Otter	Fragstein	Schulz	Goos
265				4,76
313				7,98
365				6,85
435		4,58		6,84
440	6,02			
450		4,32	5,36	
460	5,42			
480	4,34			
492		2,96		
500	2,92	2,71	3,09	
520	2,24			
526		1,82		
540	1,85			
546		1,58		2,32
550		1,50	1,61	
560	1,68			
578		1,31		1,92
580	1,52			
600	1,37	1,20	1,37	
612		1,16		
620	1,32			
640	1,23	1,09		
650		1,09	1,33	
700			1,35	2,08
800			1,55	
900			2,06	
1050				4,36

Im Gegensatz dazu halten EHRENREICH und PHILIPP²⁴ einen Übergang vom 5 d - Band zur Fermioberfläche als Ursache für das Band A für wahrscheinlich, wie aus dem zum Silberspektrum analogen Aufbau des Goldspektrums zu schließen ist. In Kapitel 4.1 wird darauf Bezug genommen.

Im gleichen Wellenlängenbereich setzt nach JOOS und KLOPFER die sekundäre Quantensprungabsorption ein. Bei massivem Gold steigt sie fast linear mit der Wellenlänge an. Ihr Anteil an der Gesamtaborption ist bei 5000 Å ungefähr so groß wie der auf der primären Quantensprungabsorption basierende Teil. Da aber das Energieband B sehr schnell abfällt, ist die Energieaufnahme im roten Bereich vollständig der sekundären Quantensprungabsorption (der Elektronenanregung unter gleichzeitiger Absorption oder Emission eines Gitterschwingungsquants) zuzuschreiben. Die auf der Absorption freier Elektronen beruhende klassische Metallabsorption ist im Vergleich zu den anderen Absorptionsprozessen verschwindend gering, so daß ihr in diesen Wellenlängenbereichen keine Bedeutung beizumessen ist.

Diese Zerlegung des Spektrums in einzelne Bänder entspricht der additiven Zusammensetzung der Gesamtaborption aus Teilbeträgen in Abhängigkeit von der Frequenz. Zerlegt man nämlich die komplexe Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \omega^2$ in ihren Realteil ϵ_1 und in ihren Imaginär-

teil ϵ_2 , so gibt der erstere im wesentlichen die Polarisierbarkeit an, während der letztere ein Maß für die aus der einfallenden Lichtwelle absorbierte Energie ist. Denn zwischen den optischen Konstanten n und k sowie der komplexen Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ und der optischen Leitfähigkeit σ_{opt} gelten folgende Beziehungen :

$$(1) \quad \epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{und} \quad \epsilon_2 = 2nk = (4\pi\sigma_{\text{opt}})/\omega$$

Sowohl der Realteil als auch der Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante darf additiv in die auf den verschiedenen Mechanismen basierenden Anteile zerlegt werden²⁵. Für $\epsilon_1 = (n^2 - k^2)_{\text{ges}}$ ergibt sich als Gesamtpolarisation, den drei möglichen Übergängen entsprechend:

$$(2) \quad \epsilon_1 = \epsilon_1^{(\text{Drude})} + \epsilon_1^{(\text{sekundär})} + \epsilon_1^{(\text{primär})}$$

und für $\epsilon_2 = (2nk)_{\text{ges}}$ als Gesamtabsorption :

$$(3) \quad \epsilon_2 = \epsilon_2^{(\text{Drude})} + \epsilon_2^{(\text{sekundär})} + \epsilon_2^{(\text{primär})}.$$

Gemäß dieser Aufteilung der Gesamtabsorption $2nk$ in eine Summe aus einzelnen Absorptionsbändern ergeben sich in Anlehnung an die Untersuchungen von JOOS und KLOPFER für das Massivmaterial zwei Bänder A und B sowie ein

über einen großen Wellenlängenbereich relativ unveränderter Anteil C. Die beiden Bänder A und B basieren auf dem gleichen Absorptionsmechanismus, nämlich der primären Quantensprungabsorption. Sie bilden den Hauptteil der Gesamtabsorption des Massivmaterials, die Summanden $\epsilon_{2A}^{(\text{primär})}$ und $\epsilon_{2B}^{(\text{primär})}$. Das gering ascendierende Kurvenstück C entsteht durch sekundäre Quantensprungabsorption, während die DRUDE'sche Metallabsorption in diesen Wellenlängenbereichen so gering ist, daß sie kein eigenes Band bildet.

Damit ergeben sich für das massive Gold im Wellenlängenbereich von $3000 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 8000 \text{ \AA}$ folgende Anteile an der Gesamtabsorption :

$$(4) \quad \epsilon_{2(\text{massiv})} = \epsilon_{2A}^{(\text{primär})} + \epsilon_{2B}^{(\text{primär})} + \epsilon_{2C}^{(\text{sekundär})} .$$

3.2. Zerlegung der Absorptionsspektren kolloiden

Goldes in einzelne Bänder .

Man darf annehmen, daß die Spektren $2nk(\lambda)$ der Kolloide auf die gleiche Weise aus Absorptionsbändern superponiert werden können, wie das beim Spektrum des massiven Goldes geschehen ist. Das bedeutet, daß die auf der

primären Quantensprungabsorption basierenden Bänder A und B bei den Kolloiden genauso zu finden sein sollten wie im Massivmaterial und daß die restierende Absorption der sekundären Quantensprungabsorption zuzuschreiben sein wird, es sei denn, es träten im kolloidalen Bereich zusätzliche Effekte auf, die im massiven Bereich wieder verschwänden. Um dieses näher zu untersuchen, teilte der Verfasser in Anlehnung an die im Massivmaterial durch JOOS und KLOPFER gegebene Strukturierung¹⁸ die kolloidalen Spektren in einzelne Bänder auf und versuchte, deren Existenz und Verlauf zu begründen.

Vergleicht man den Graphen $2nk(\lambda)$ für massives Gold mit den entsprechenden Absorptionsspektren $2nk(\lambda)$ der Goldkolloide verschiedenen Durchmessers (Abb. 4 bis Abb. 12), so scheint es bei flüchtiger Betrachtung, als sei eine Abtrennung der beiden durch die primäre Quantensprungabsorption hervorgerufenen Bänder A und B, wie sie im Massivmaterial auftreten, nicht mehr möglich, da besonders im Bereich kleiner Teilchendurchmesser die Absorption konstant bleibt, um dann ab $4800 \text{ \AA}$ steil anzusteigen. Bei genauer Betrachtung sieht man jedoch, daß sich mit zunehmender Partikelgröße im Wellenlängengebiet zwischen $4000 \text{ \AA}$ und $4600 \text{ \AA}$ eine flache Schulter herausbildet, die die Überlagerung der beiden Energiebänder andeutet. Dabei bleibt der Betrag der Gesamtaborption der Kolloide im Bereich der primären Quantensprungabsorption wesentlich unter dem Betrag der

Abb. 7. Die des Glycerins als Funktion des

Wellenlänge, zerlegt in einzelne
Absorptionsbänder.

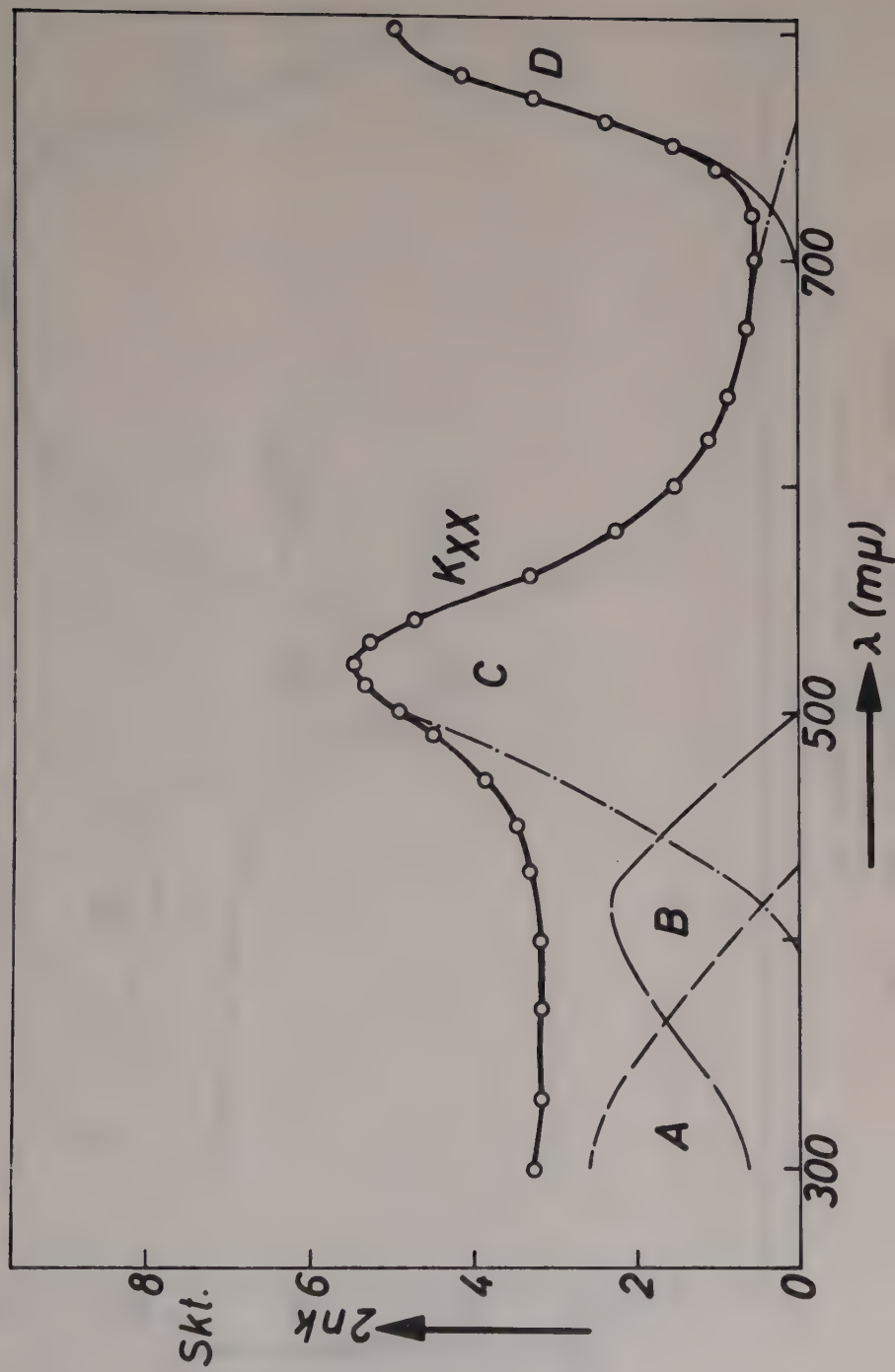


Abb. 5 : 2nk des Goldhydrosols K_{XXII} als Funktion
der Wellenlänge, zerlegt in einzelne
Absorptionsbänder.

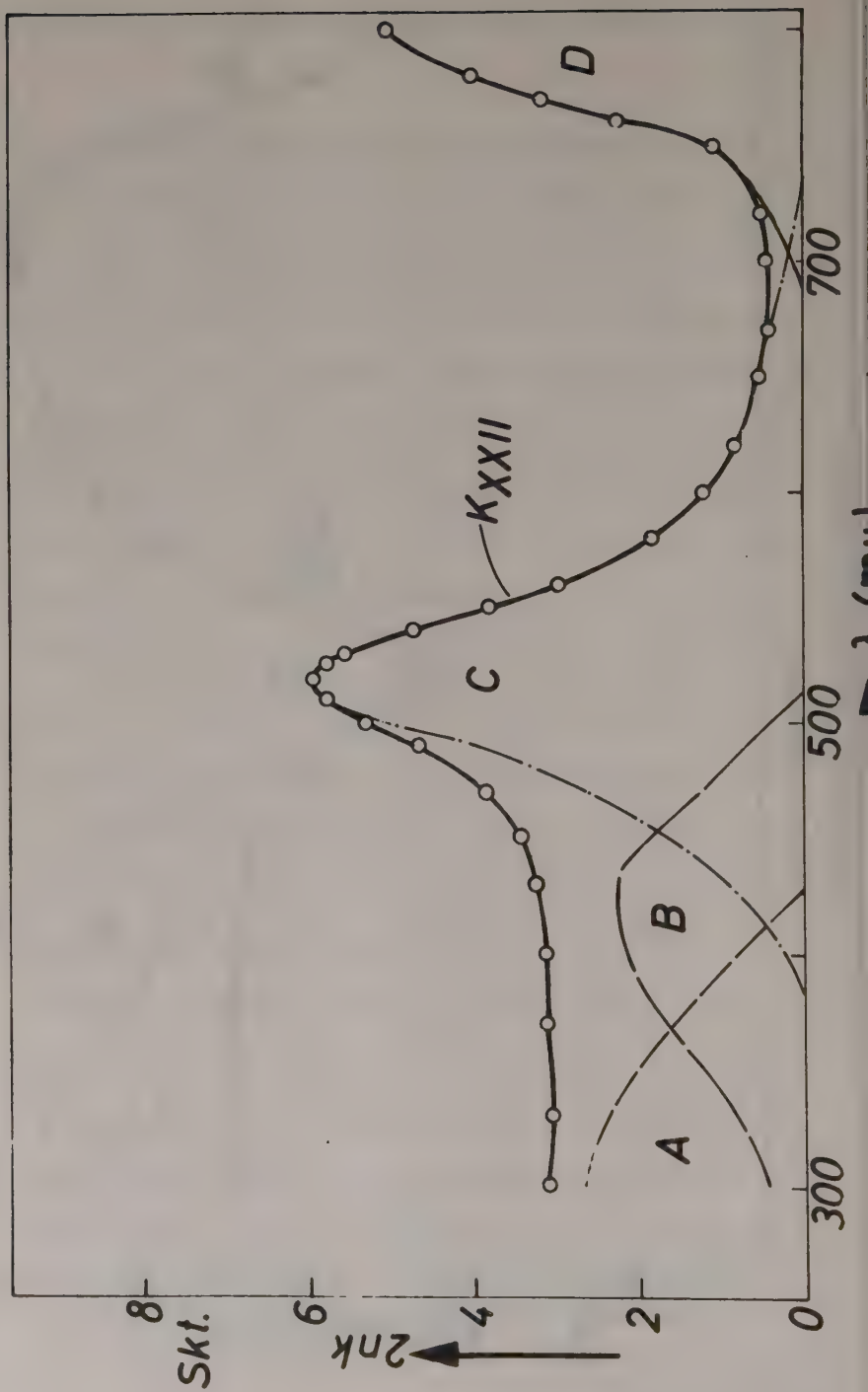


Abb. 3: ZnK des Goldhydrosoles K_{XXIV} als Funktion
 der Wellenlänge, zerlegt in einzelne
 Absorptionsbänder.

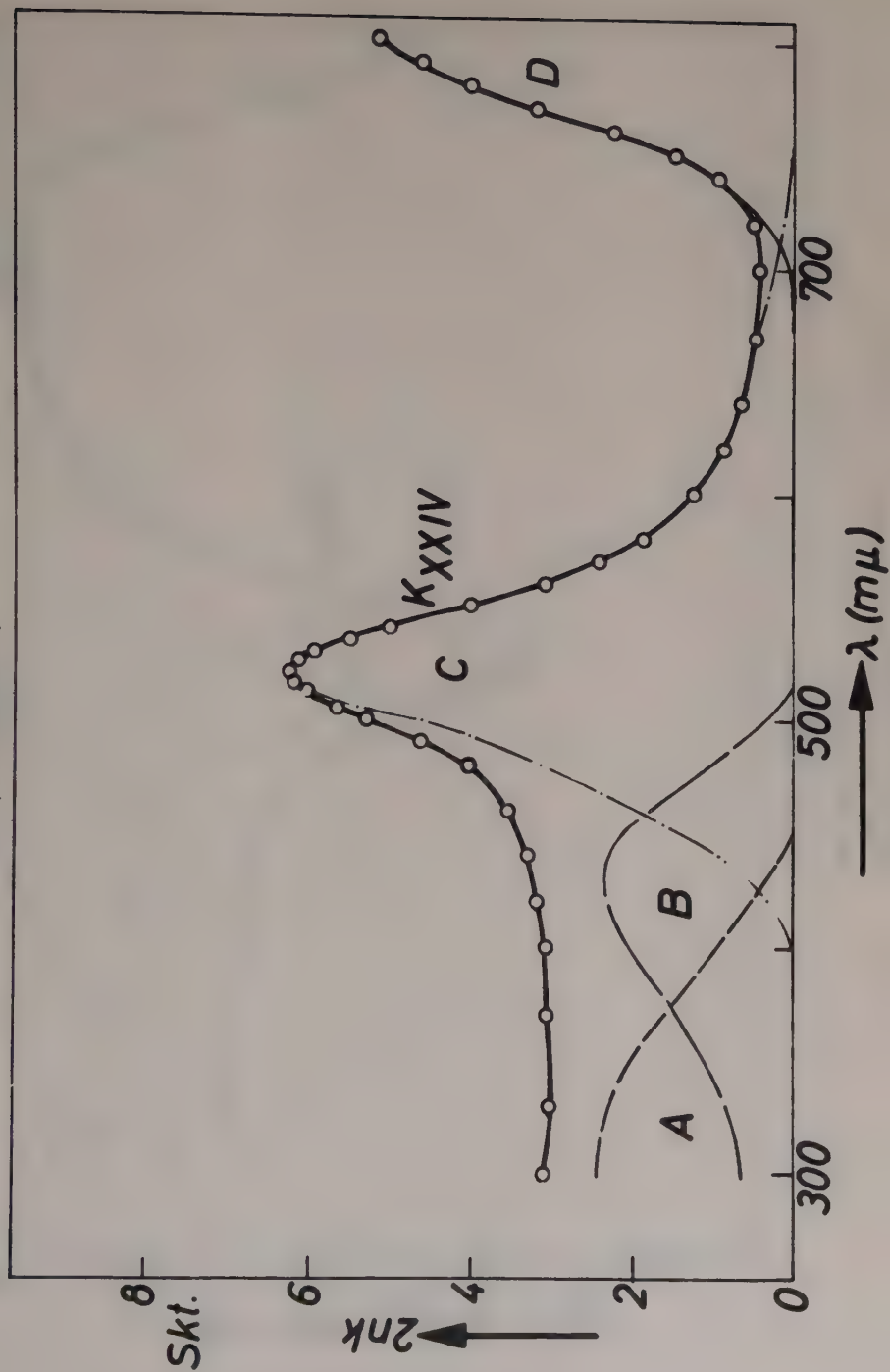
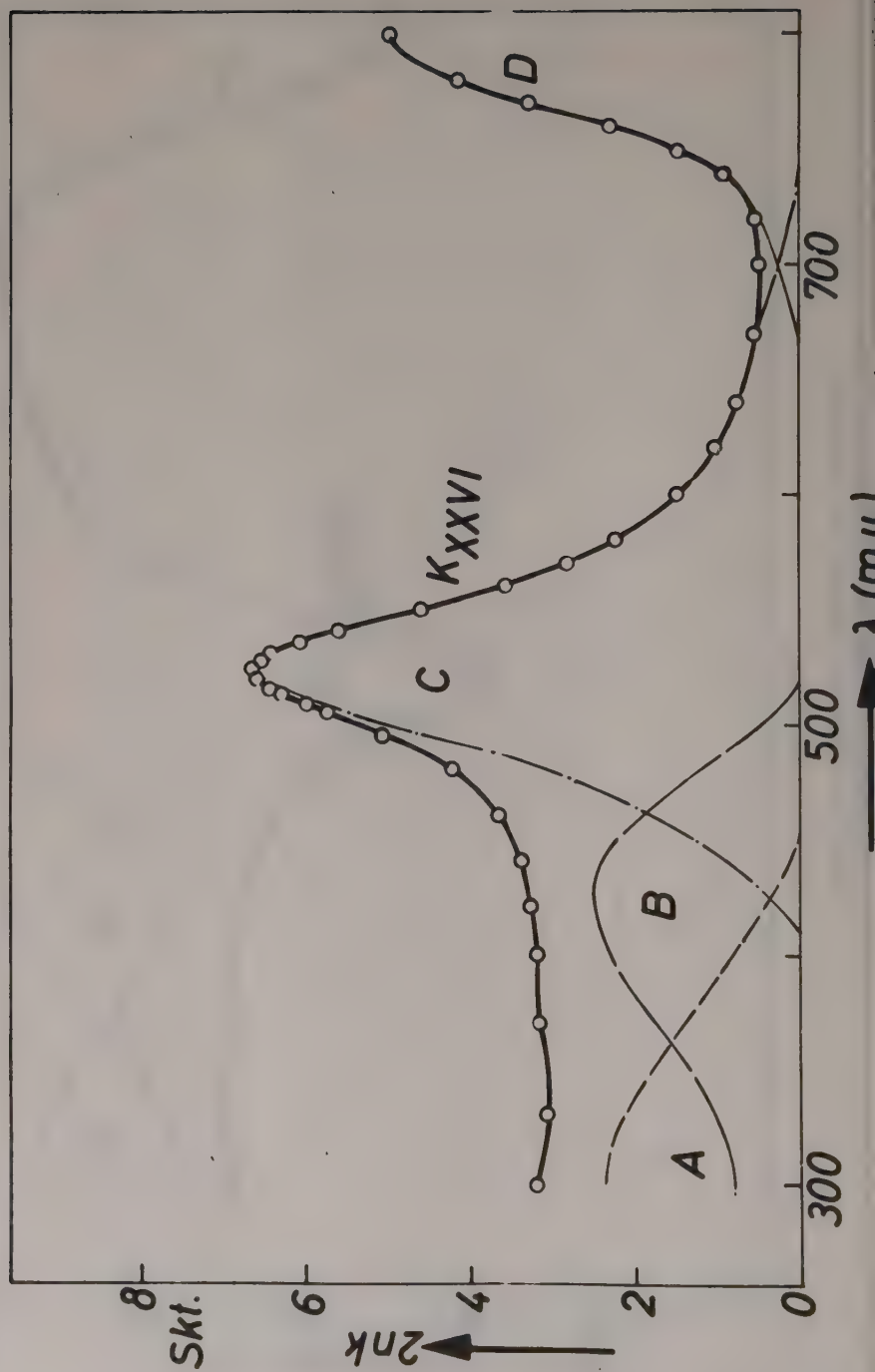


Abb. 7 : $2nk$ des Goldhydrosols K_{XXVI} als Funktion
 der Wellenlänge, zerlegt in einzelne
 Absorptionsbänder.



der Wellenlänge, zerlegt in einzelne
Absorptionsbänder.

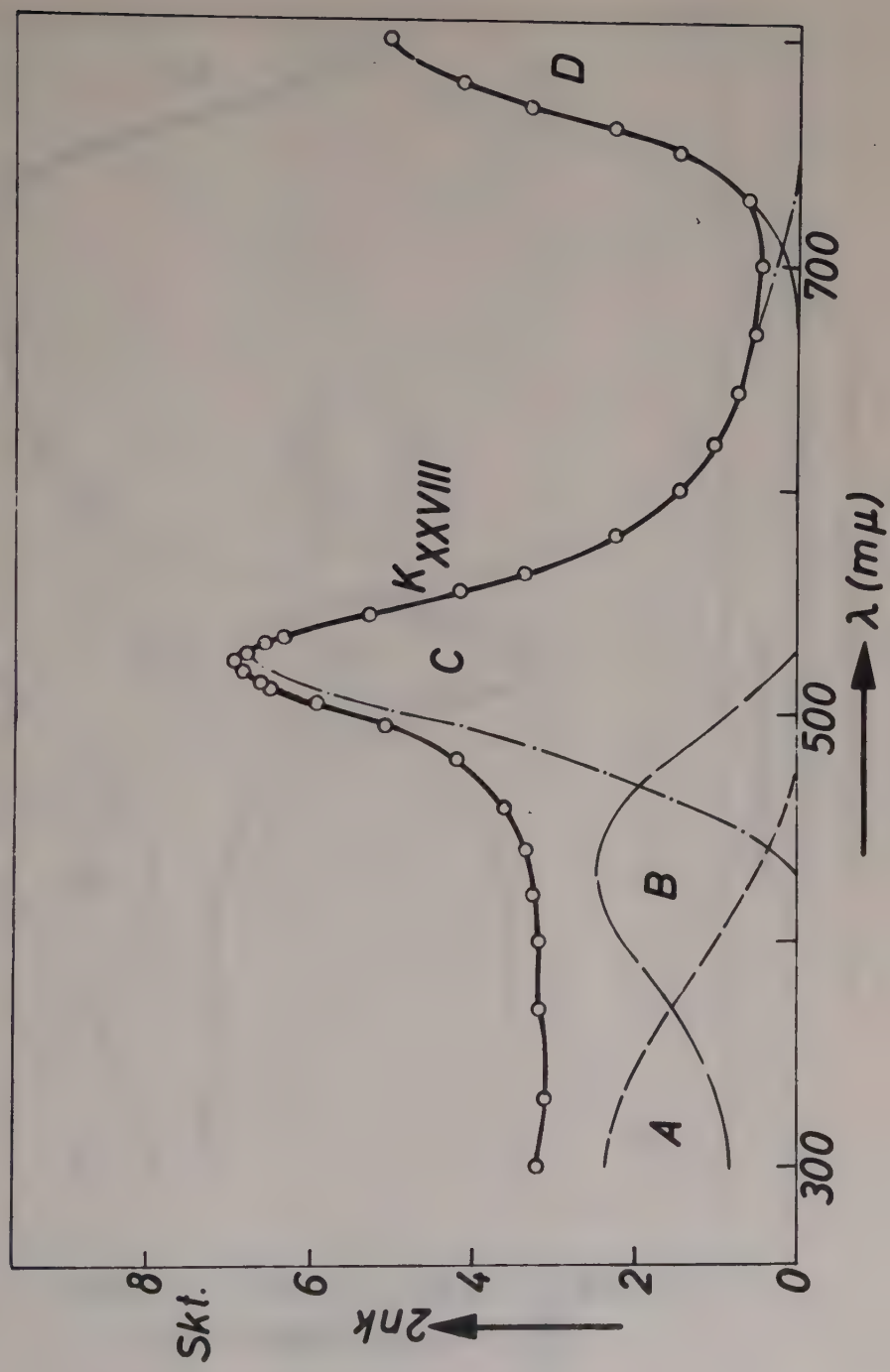


Abb. 9 : 2mk des Goldhydrosoles K_{XXX} als Funktion
der Wellenlänge, zerlegt in einzelne
Absorptionsbänder.

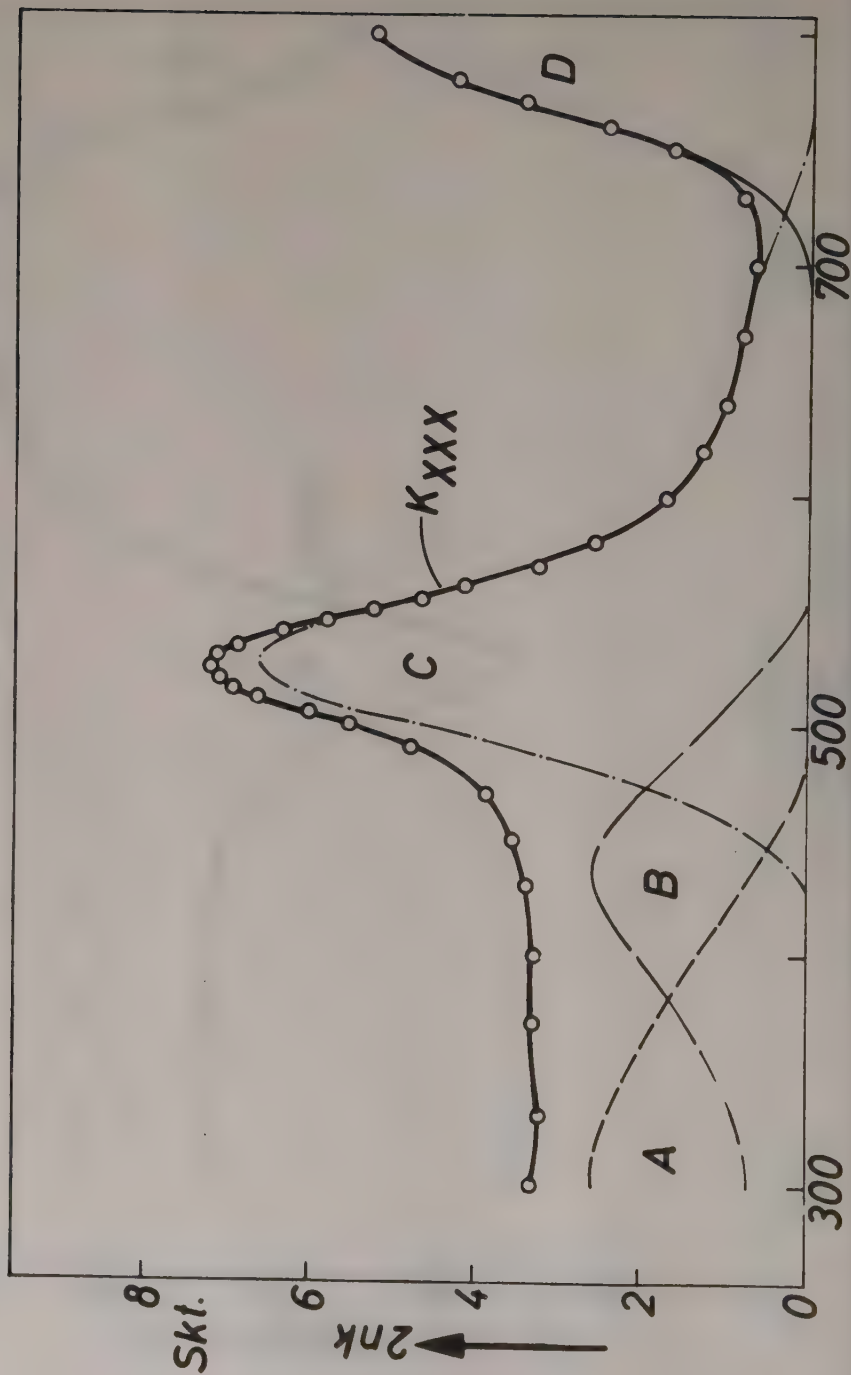


Abb. 10 : $2nk$ des Goldhydrosols K_{XXXI} als Funktion
 der Wellenlänge, zerlegt in einzelne
 Absorptionsbänder.

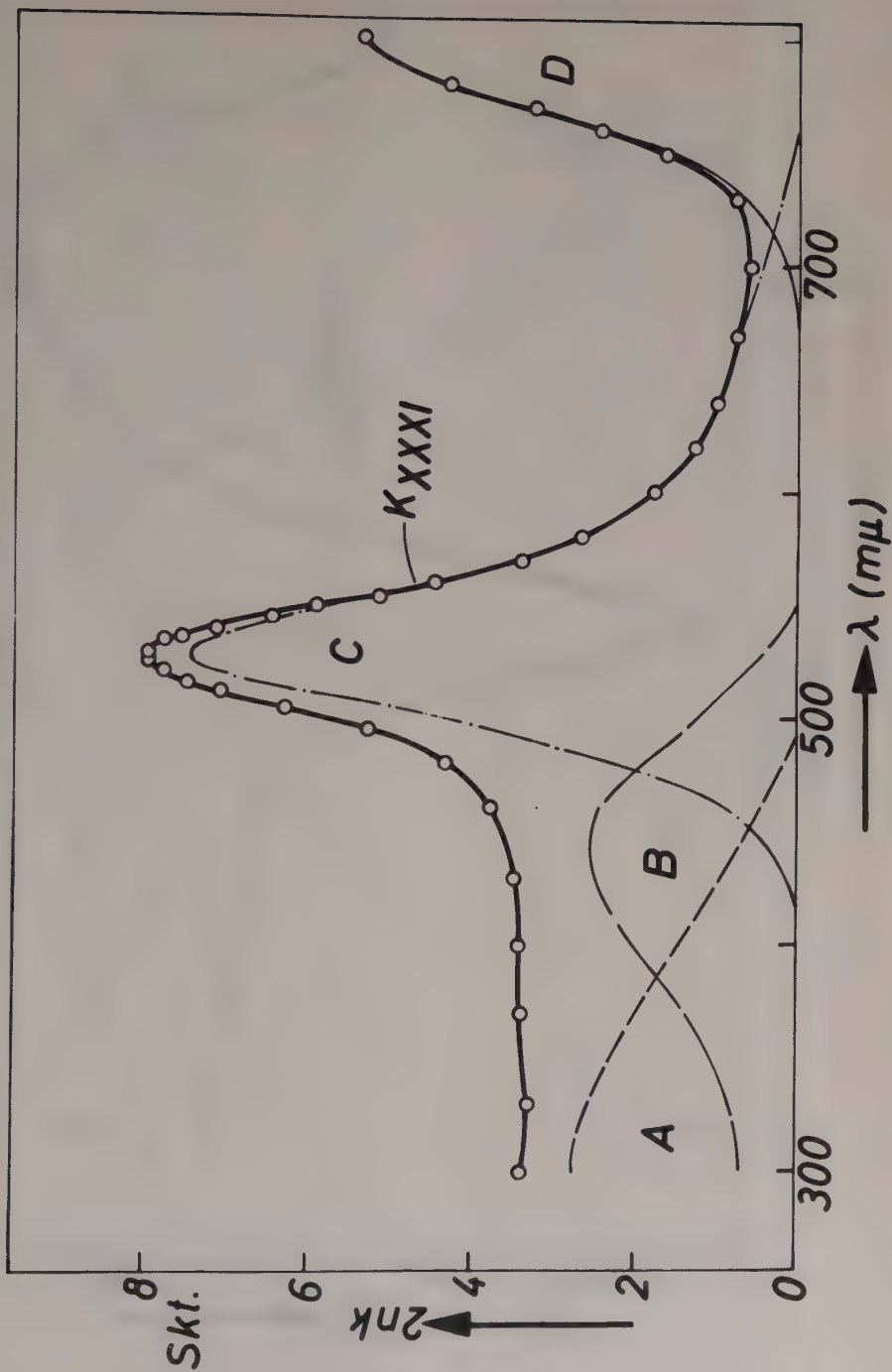
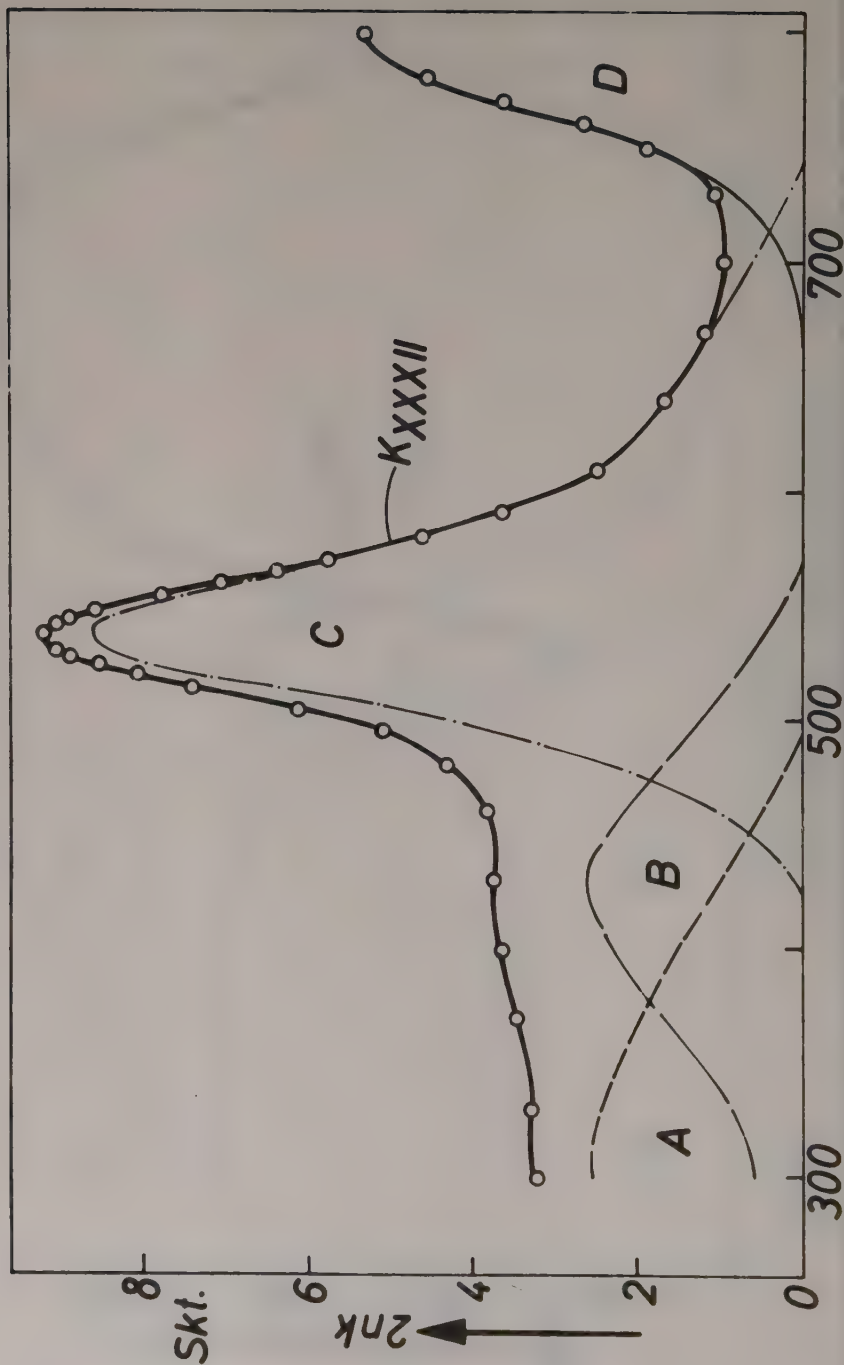
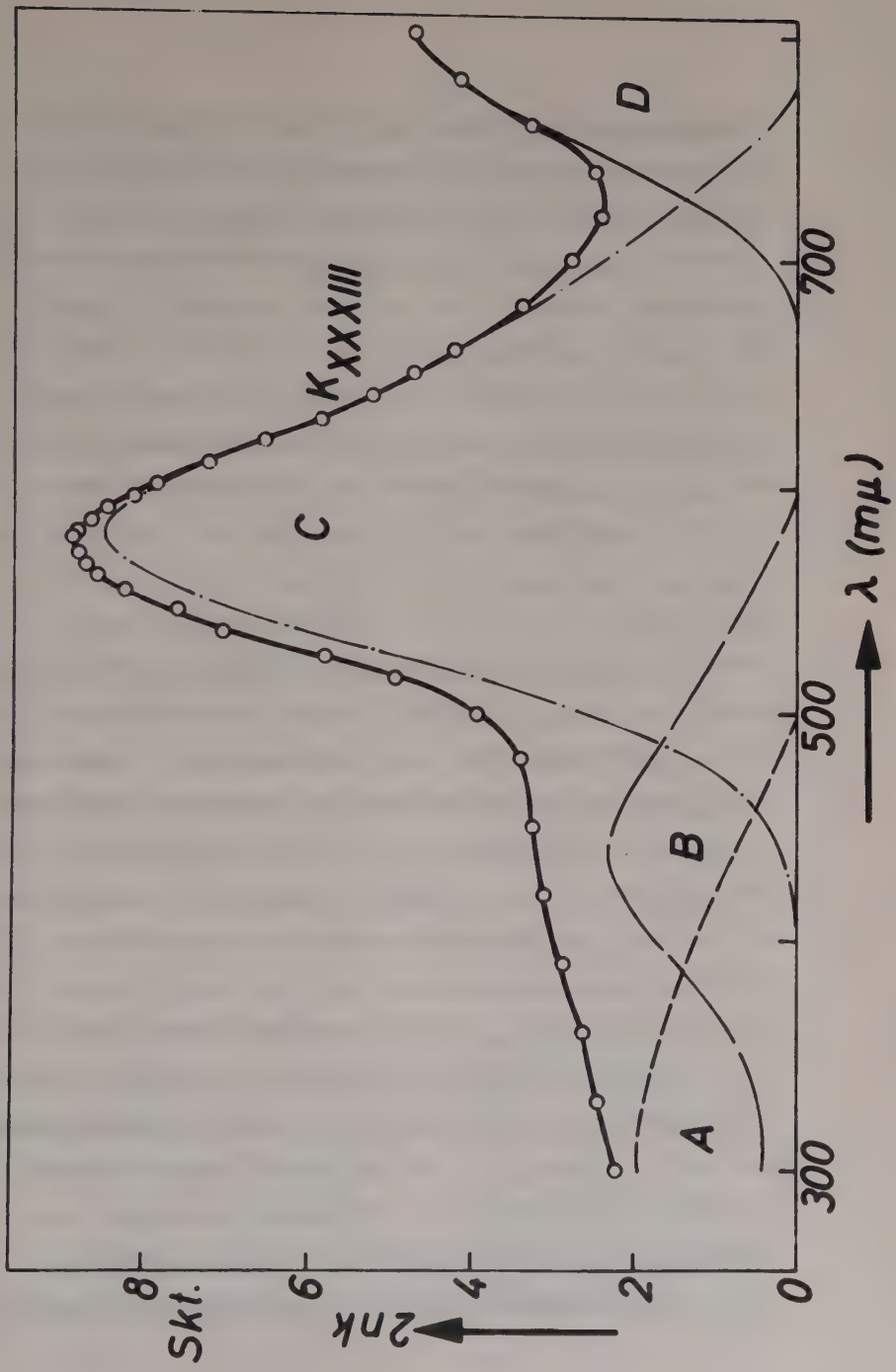


Abb. 11 : Zn des Goldhydrosols K_{XXXII} als Funktion
 der Wellenlänge, zerlegt in einzelne
 Absorptionsbänder.



der Wellenlänge, zerlegt in einzelne
Absorptionsbänder.



Gesamtabsorption des Massivmaterials in diesem Wellenlängenbereich (nähere Erläuterungen in Abschnitt 3.3). Trotzdem lassen sich - dank der mehr oder weniger ausgeprägten Schulter - die dem Absorptionsband B entsprechenden Bänder in den Kolloiden einwandfrei bestimmen. Ungeachtet der unterschiedlichen Partikeldurchmesser liegen alle Maxima bei $4300 \text{ \AA}$. Sie werden nur geringfügig flacher, und ihre langwellige Grenze wandert bei einer Verzehnfachung des Teilchendurchmessers von $5500 \text{ \AA}$ nach $6000 \text{ \AA}$.

Ebenso verhält es sich mit dem energiehöheren Band A. Obwohl die Meßwerte für die Goldkolloide im Wellenlängenbereich kleiner als $3000 \text{ \AA}$ fehlen, kristallisiert sich - unabhängig vom Partikeldurchmesser - bei $3000 \text{ \AA}$ ein Maximum heraus. Nur das langwellige Ende dieses Bandes wird, ähnlich wie das langwellige Ende des Bandes B, mit wachsendem Partikeldurchmesser zu größeren Wellenlängen hin verschoben, nämlich von $4200 \text{ \AA}$ nach $5000 \text{ \AA}$.

Wesentlich leichter - da keine andere Deutung möglich ist - läßt sich der relativ schnelle Anstieg im roten Spektralgebiet separieren. Und zwar bildet dieser Anstieg ein Band - Band D - das bei $7000 \text{ \AA}$ beginnt und mit wachsender Wellenlänge über den ganzen Meßbereich ascendiert. Das Maximum des Bandes D liegt bei $8000 \text{ \AA}$ oder bei geringfügig größeren Wellenlängen. Der Verlauf

ist bei allen Hydrosolen bis zu einem Teilchendurchmesser von etwa $600 \text{ \AA}$ gleich; erst bei größeren Partikeln steigt das Band weniger an, das Maximum wird schwächer, liegt aber ungefähr bei der gleichen Wellenlänge.

Im Massivmaterial gibt es kein dem Band D entsprechendes Absorptionsband. Es steht auch im Widerspruch zu Messungen anderer Autoren⁵. Da es aber bei allen Hydrosolen auftritt und auch bei den Gläsern auftaucht, obwohl diese zu einem späteren Zeitpunkt untersucht wurden, besteht für den Verfasser an ihrer Echtheit kein Zweifel.

Bei allen vom Verfasser hergestellten Kolloiden erscheint in dem Gebiet, das zwischen den beiden Absorptionsbändern A und B und dem Band D liegt, ein weiteres, besonders gut ausgeprägtes, symmetrisches Absorptionsband C. Das Maximum liegt für feine Partikel konstant bei $5200 \text{ \AA}$, nur die Höhe des Maximums nimmt bis zu einem Partikeldurchmesser von ca. $400 \text{ \AA}$ zu, die Halbwertsbreite wird kleiner. Wird der Partikeldurchmesser größer als die freie Weglänge, wandert das Maximum des Bandes in das rote Gebiet, während die Intensität gleichzeitig zunimmt; das Absorptionsband wird wesentlich breiter, ohne an Höhe zu verlieren.

Auch das Absorptionsband C ist im Massivmaterial nicht zu finden, während es bei den Hydrosolen und ebenso

bei den Kolloiden in Glas stets vorhanden ist. Die Existenz des Bandes C als separates Band wird durch seine alleinige Verschiebung mit der Teilchengröße deutlich.

3.3. Begründung der vorgenommenen Bandaufteilung

mit Hilfe der Arbeiten von JOOS und KLOPFER

sowie von GOOS .

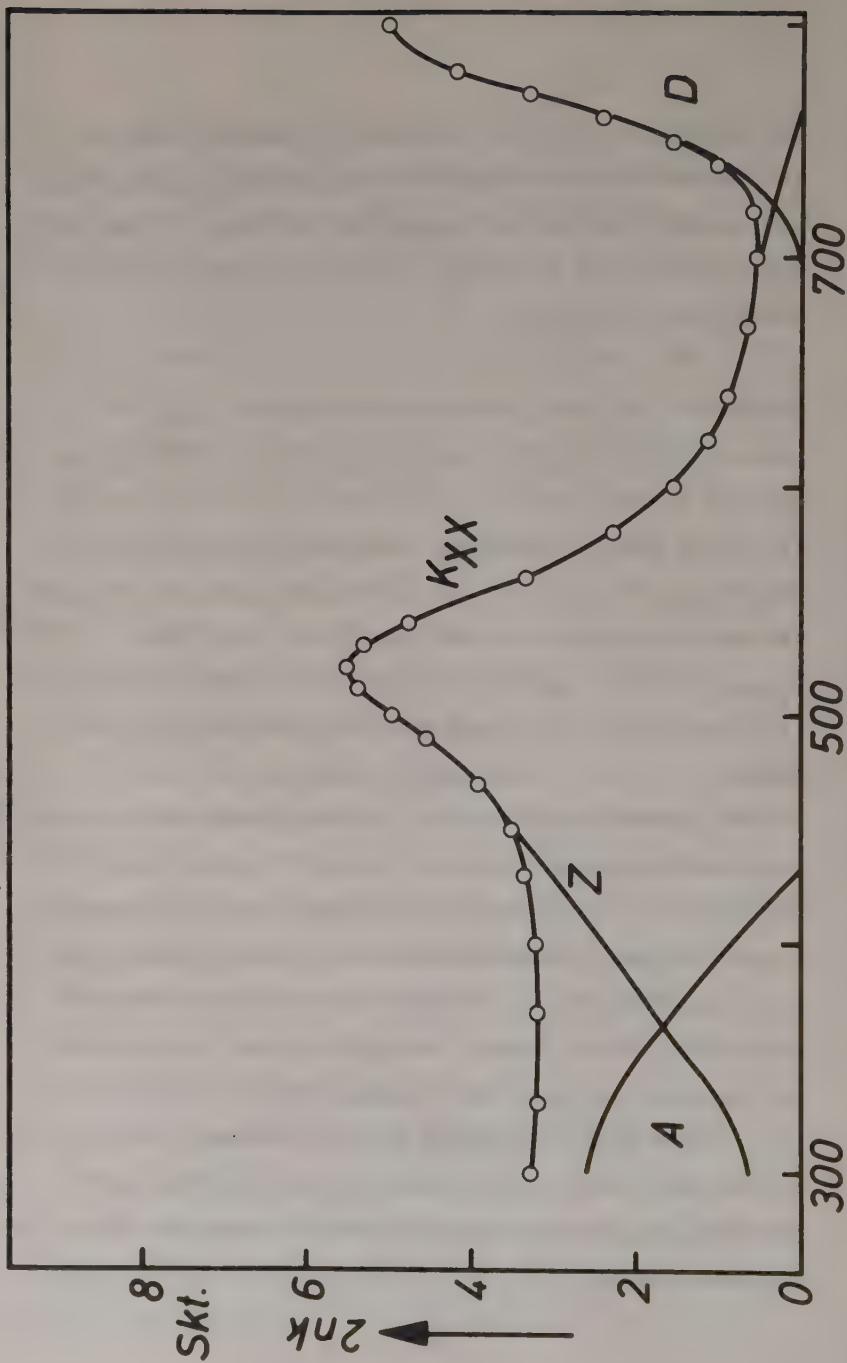
Diese, vom Verfasser vorgenommene Unterteilung der Spektren erscheint zunächst recht willkürlich. Sie soll deshalb näher begründet werden.

Über die Möglichkeit einer Separation der Bänder C und D besteht kein Zweifel. Bei kleinen Partikeldurchmessern ist das Band D durch einen tiefen, breiten Einschnitt vom übrigen Spektrum getrennt. Selbst wenn bei größeren Partikeln diese breite Senke durch die Verschiebung des Bandes C etwas verschmiert wird, bleibt das Band D so deutlich abgesetzt, daß dessen Existenz als separates Band vollkommen gesichert ist. Die Form bleibt bei allen Partikeldurchmessern unverändert, lediglich die Intensität nimmt bei den größten Teilchen von ca. 700 Å ab. Auf den Ursprung des Bandes soll weiter unten näher eingegangen werden.

Entsprechendes gilt für das Band C. Dessen Trennung vom Gesamtspektrum ergibt sich zu größeren Wellenlängen hin zwanglos durch die Separation des Bandes D vom übrigen Spektrum; zu kleineren Wellenlängen hin ist eine Isolierung diffiziler.

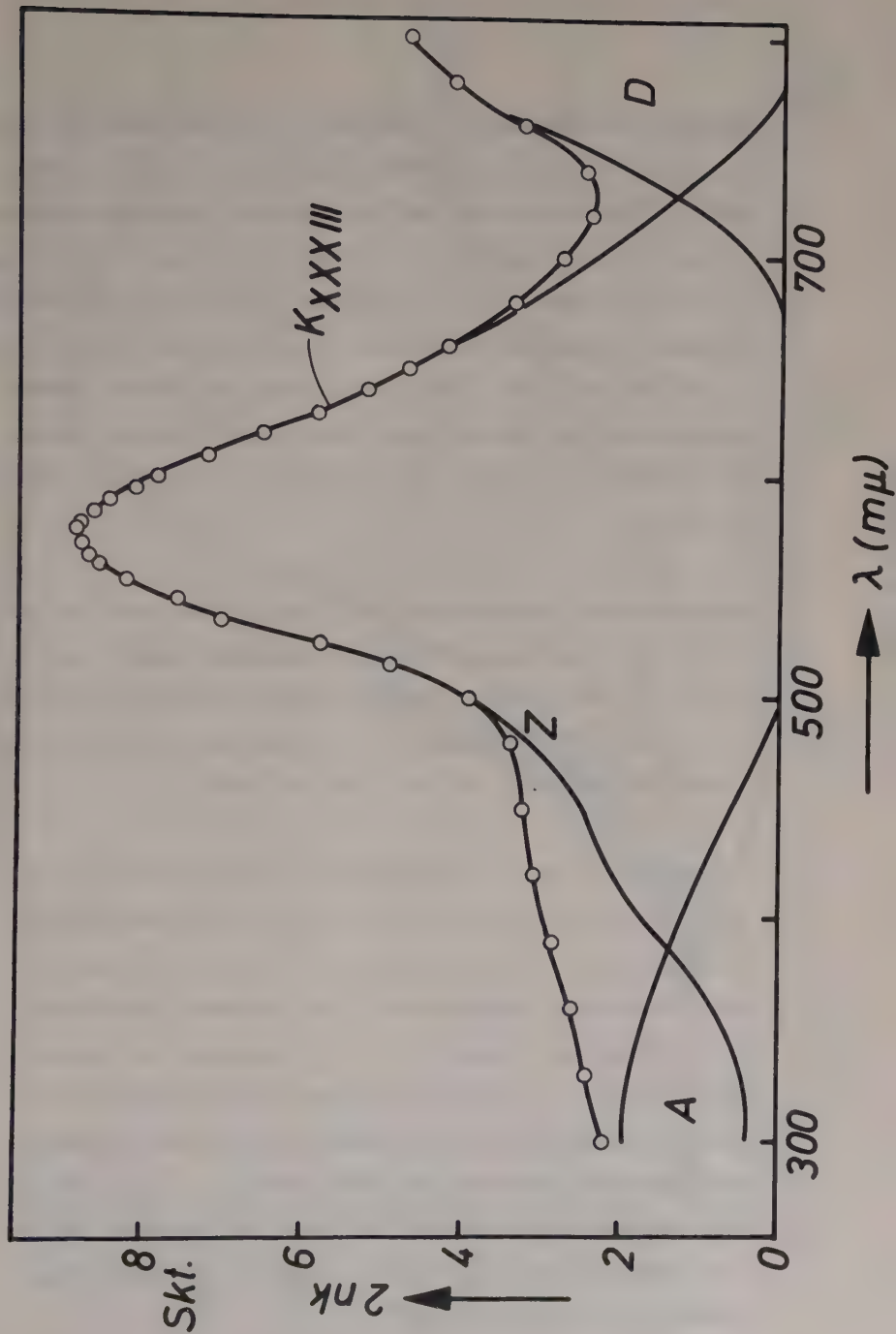
Betrachtet man das Spektrum des Hydrosols K_{XX} , so scheint die Absorption vom ultravioletten Bereich bis hin zum blauen Bereich nahezu konstant zu sein und nur im grünen Gebiet besonders zuzunehmen. Auch die Hydrosole K_{XXII} bis K_{XXXI} zeigen nahezu den gleichen Verlauf im Wellenlängenbereich von $3000 \text{ \AA}$ bis $5000 \text{ \AA}$. Bei K_{XXXII} tritt im Spektrum die bereits erwähnte Schulter in Erscheinung, mit deren Hilfe die Zerlegung in die Bänder A, B und C vorgenommen wurde. Diese Schulter reicht allerdings nicht aus, die angegebene Aufteilung zu rechtfertigen. Es scheint zunächst genauso sinnvoll, nur das Band A abzutrennen und Band C mit Band B zu einem neuen Band Z zusammenzufassen, das zu größeren Wellenlängen hin verhältnismäßig steil abfällt (entsprechend der rechten Flanke von C), das aber zu kleineren Wellenlängen hin nur sehr langsam flacher wird und sich bis zu $3000 \text{ \AA}$ hin erstreckt (Abb. 13 und Abb. 14). Das gesamte Band Z müßte dann mit der Schichtdicke variieren, und nur das Band A bliebe konstant für alle Partikelgrößen.

Abb. 13 : $2\pi k$ des Goldhydrosols K_{XX} als Funktion
der Wellenlänge, zerlegt in die Bänder
A, Z und D.



der Wellenlänge, zerlegt in die Bänder

A, Z und D.

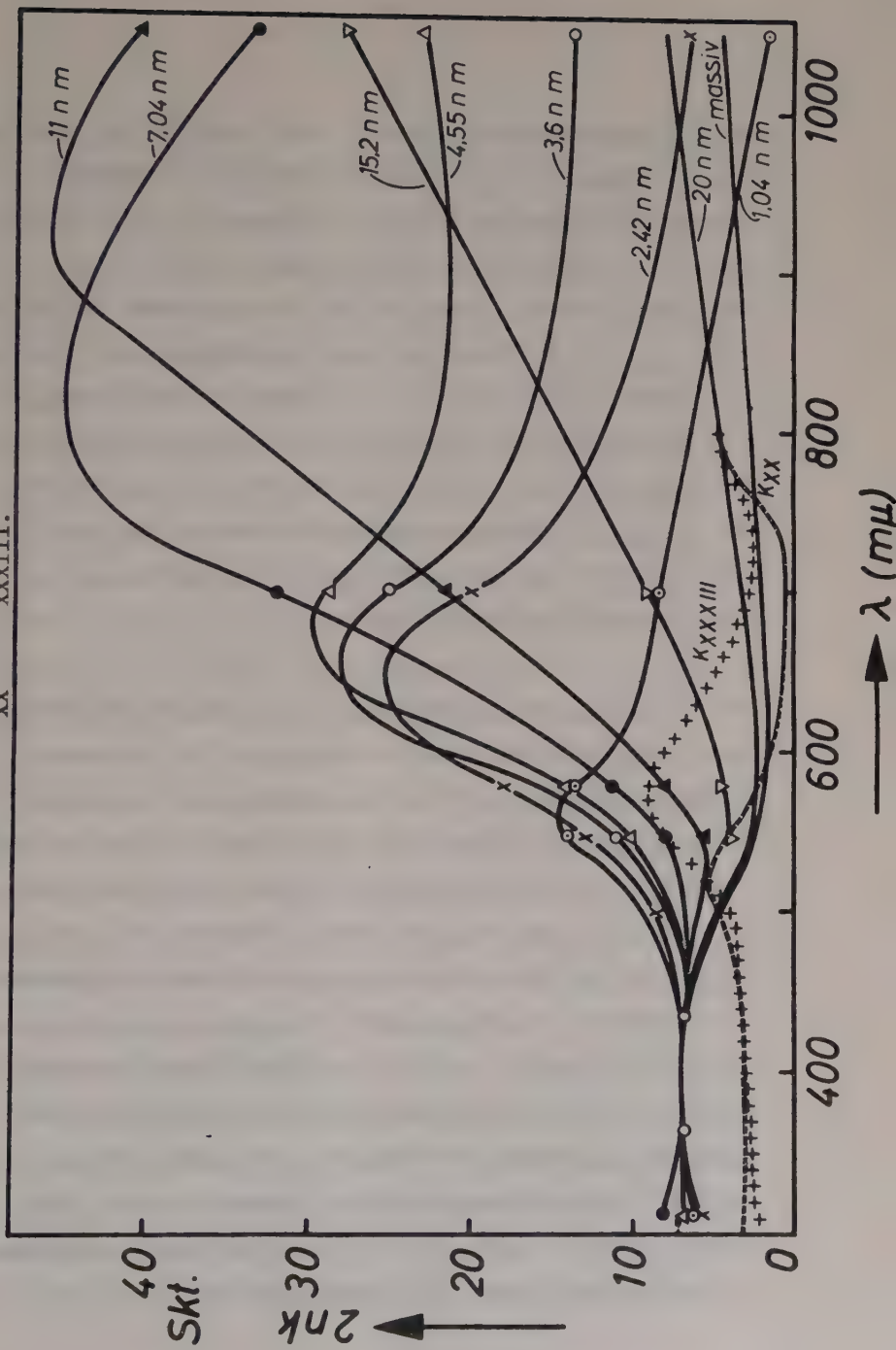


Entsprechend dürfte nur das Band A von der primären Quantensprungsabsorption hervorgerufen werden, Band B müßte unter diesen Umständen auf dem gleichen Absorptionsmechanismus basieren wie Band C, da beide ein gemeinsames Band Z bilden würden. JOOS und KLOPPER hätten dann Unrecht, da es sehr unglaublich erscheint, daß die Absorption im kolloiden Material zwar dem Verlauf der Absorption im Massivmaterial entspricht, daß aber der sie hervorrufende Mechanismus im Kolloid ein anderer ist als der im Massivmaterial.

Daraus ergibt sich schon jetzt, daß es zwei auf der primären Quantensprungsabsorption beruhende Bänder A und B geben muß und ein mit dem Partikeldurchmesser variierendes Band C. Diese Tatsache soll noch durch die Untersuchung der Spektren von GOOS belegt werden.

GOOS stellte dünne, aufgedampfte Goldschichten her und berechnete aus Transmissions- und Reflexionsmessungen die optischen Konstanten n und k ²⁰. In Abbildung 15 sind die Absorptionsspektren $2nk$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Die Spektren der Hydrosole K_{XX} und K_{XXXIII} wurden zusätzlich eingezeichnet. Ihre Kurven passen gut in den Rahmen der von GOOS angegebenen Spektren, bis auf den hohen Anteil im nahen Ultrarot, der nur bei den Kolloiden auftritt und offenbar an deren Form gebunden ist. Darauf soll weiter unten noch näher eingegangen werden.

nach GOOS als Funktion der Wellenlänge
 sowie - zum Vergleich - $2nk(\lambda)$ der
 Hydrosole K_{XX} und K_{XXXIII} .



Die Partikeldurchmesser können selbstverständlich nicht mit der Dicke der aufgedampften Schichten verglichen werden. Die Schichten haben - zumindest in zwei Dimensionen - einen ganz anderen Aufbau als die Kolloide und rufen breitere Bänder hervor; sie variieren im Bereich $\lambda > 5000 \text{ \AA}$ stärker mit der Schichtdicke und sind zu größeren Wellenlängen hin verlagert. Dadurch ergibt sich gleichzeitig eine deutliche Trennung des mit der Schichtdicke variablen Anteils von dem in allen Schichten gleich intensiven Absorptionsabschnitt, der von $3000 \text{ \AA}$ (und kleineren Wellenlängen) bis hin zu den grün-blauen Frequenzen reicht.

Gerade im Spektrum dickerer Schichten ist bei ca. $5200 \text{ \AA}$ eine deutliche Einkerbung zu sehen, die die Zerlegung in einen konstanten Anteil des Spektrums und in einen variablen Anteil verdeutlicht. Das bedeutet, daß der konstante Anteil des Absorptionsspektrums sowohl bei den Kolloiden als auch bei den dünnen Schichten als auch im Massivmaterial den gleichen Wellenlängenbereich einnimmt. Er ist deshalb in der gleichen Weise wie im Massivmaterial in die Bänder A und B zu zerlegen; beide basieren auf der primären Quantensprungsabsorption und sind den gleichen Übergängen zuzuschreiben, die auch JOOS und KLOPFER¹⁸ für das Massivmaterial angegeben haben, nämlich das Band A einem $(5 d^{10} 6 s - 5 d^{10} 6 p)$ - Übergang mit entgegengesetztem Ableitungsvorzeichen (s.S. 16)

und das Band B einem ($5 d^{10} 6 s - 5 d^9 6 s^2$) - Übergang mit gleichgerichtetem Ableitungsvorzeichen (siehe S.16). Diese direkten Übergänge von einem Energieband zum anderen rufen - wie sich aus Abbildung 15 ergibt - Absorptionsbänder hervor, deren Maxima bei den Hydrosolen verschiedenen Durchmessers, bei den unterschiedlich dicken Schichten und beim festen Material immer im gleichen Wellenlängenbereich liegen; denn die Mittelwerte der Energiebänder sind auf der Energieskala durch den Stoff festgelegt, den sie charakterisieren. Lediglich die Bandbreite darf in geringem Maße mit der kolloidalen Partikelgröße variieren, wie das auch in den Abbildungen 4 bis 12 an der daraus resultierenden Verschiebung der Bandgrenzen (bezüglich der Bänder A und B) zu sehen ist.

Die wesentlich geringere Intensität der Bänder der Hydrosole gegenüber der der Bänder des Massivmaterials ist durch die Metallmenge bedingt, die für die jeweiligen Versuche zur Verfügung stand. Und zwar liegen für die Massivwerte keine Massenangaben vor; ebensowenig existiert für die Kolloide in Glas eine Aussage über die Menge des diffundierten Goldes. Lediglich bei den Hydrosolen wurde für alle Versuche konstant $1,86 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ Gold pro cm^3 Flüssigkeit verwendet. Die Bänder A und B sind demzufolge auch bei allen Hydrosolen von gleicher Intensität, da die Anzahl der vorhandenen Goldatome maßgebend ist und nicht die - variable - Anzahl der Hydrosolpartikel.

Im Gegensatz zur Absorption im Massivmaterial ergibt sich für die Absorption in den Kolloiden folgende Zusammensetzung im Wellenlängenbereich von 3000 Å bis 8000 Å :

$$(5) \quad \epsilon_2 (\text{Kolloid}) = \epsilon_{2A}^{(\text{primär})} + \epsilon_{2B}^{(\text{primär})} \\ + \epsilon_{2C}^{(\text{sekundär})} + \epsilon_{2D}^{(\text{sekundär})}.$$

Die DRUDE'sche Metallabsorption hat auch bei den Kolloiden an der Gesamtaborption keinen Anteil. Wie DOREMUS¹⁷ erläuterte, ergibt sich aus dem bekannten spezifischen Widerstand für die freien Elektronen ein Wert, der wesentlich unter dem gemessenen liegt, so daß für die Absorptionsbänder andere Vorgänge als die klassische Metallabsorption heranzuziehen sind.

4. Das Absorptionsband C .

4.1. Vergleich der Absorptionsbänder mit den

WOLTER'schen Auflockerungskurven .

Nach der WOLTER'schen Theorie kann man homogen aufgebaute dünne Schichten aus dem Massivmaterial berechnen, wenn man die Gültigkeit der MAXWELL-GARNETT'schen Beziehung

$$(6) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2}$$

mit einem Metallgehalt $\delta \leq 1$ voraussetzt. Der rechte Term besteht aus einem Realteil α_m und einem Imaginärteil β_m , die - jeder für sich getrennt - von einem Auflockerungsfaktor δ abhängen. Durch Variation von α_m und β_m mit dem Metallgehalt δ erhält man die WOLTER'schen Auflockerungskurven $2nk(\lambda, \delta)^{11}$. (S. Abb. 16)²⁶.

Bei einem Vergleich der Bänder C mit den WOLTER'schen¹¹ Auflockerungskurven für verschiedene δ zeigt sich, daß diese Glockenkurven die Absorptionsbänder C annähernd wiedergeben. An der kurzwelligen Seite stimmen die Bänder C mit den Auflockerungskurven nicht ganz überein, ebensowenig die Absorptionsspektren. Die Auflockerungskurven nehmen in diesem Gebiet ungefähr einen Mittelwert zwischen den Bändern C und den Absorptionsspektren ein. Die Bänder D werden von der Auflockerung nicht betroffen.

Bei einem genauen Vergleich der theoretischen Werte mit den einzelnen Bändern C ergibt sich folgendes : Für die feinsten Teilchen bildet das Band C eine Glockenkurve, die recht gut mit der Auflockerungskurve für $\delta = 0,432$ korreliert. Die Bänder A und B bleiben für sich bestehen und sind offensichtlich nicht von dieser Materialauflockerung abhängig. Allerdings wirkt bei den größten Partikeln mit einem Durchmesser von $692 \text{ \AA}$ die Auflockerung nicht nur auf das Band C, sondern offenbar auch in geringem Maße auf das Band B; die WOLTER'sche

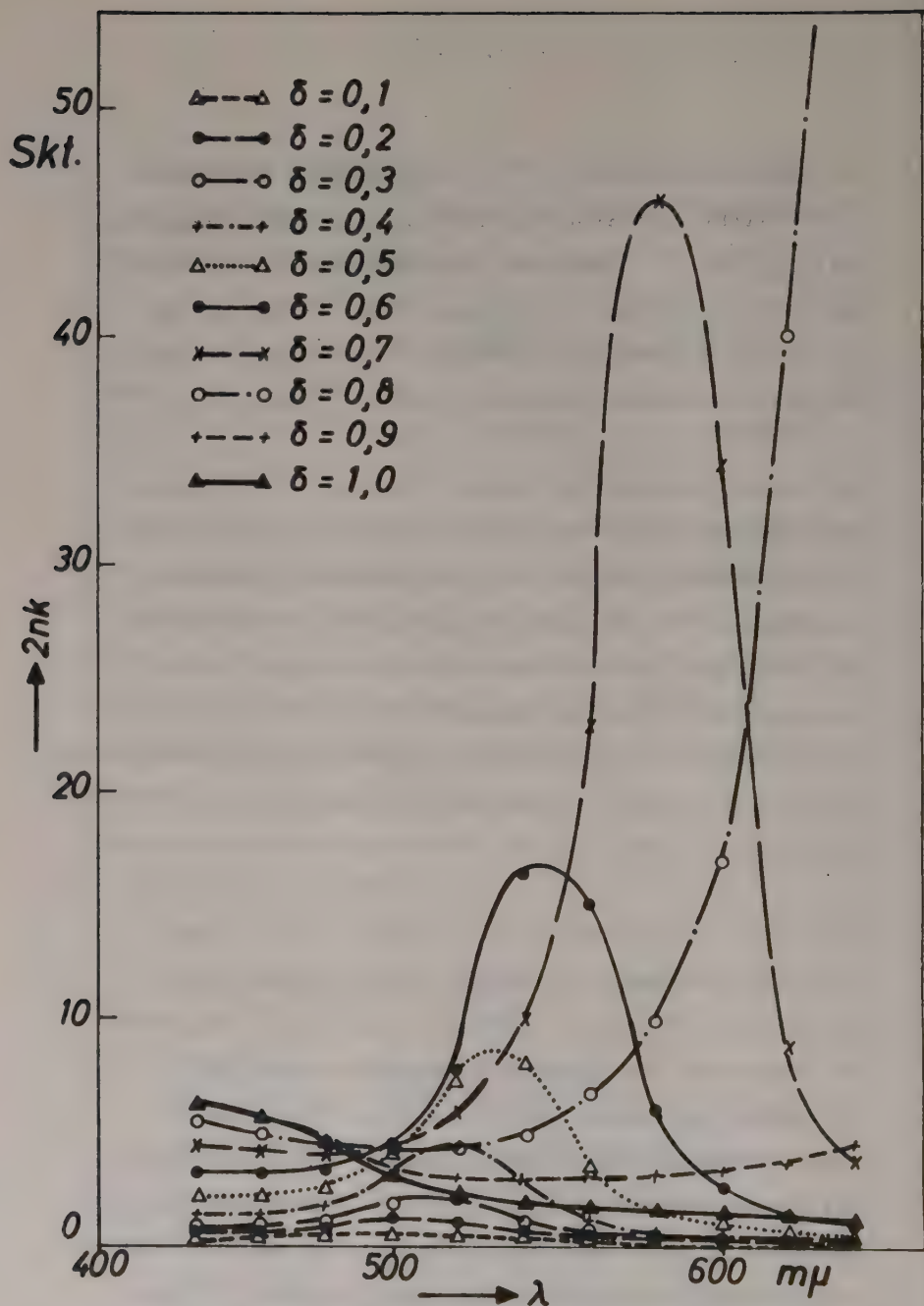


Abb. 16 : Absorptionsspektren nach der Theorie
der homogenen Auflockerung, berechnet
aus Massivwerten von OTTER.²⁶

Kurve für $\delta = 0,560$ gibt das Band C und den variablen Anteil von B wieder. Daraus muß man den Schluß ziehen, daß das Band C der Absorptionsspektren $2nk(\lambda)$ durch die Auflockerung des Materials vollständig hervorgerufen wird, während das Band B zwar von der Materialauflockerung abhängt, aber in wesentlich geringerem Umfang. Sie macht sich erst bei groben Partikeln bemerkbar.¹¹

Damit enthalten die Kolloidspektren, wie in Abschnitt 3.2. angegeben, in dem untersuchten Frequenzbereich ein von der Auflockerung unabhängiges Band A, ein ganz gering mit der Schichtdicke variierendes Band B und ein durch den Aufbau der Schicht bedingtes Band C. Die Unabhängigkeit des Bandes A von der Materialauflockerung, die sich aus den WOLTER'schen Kurven ergibt, macht deutlich, daß es sich bei dem Mechanismus, der dieses Band hervorruft, um einen Bandübergang handeln muß, der von der Fermigrenze unabhängig ist, also z.B. um einen $6s - 6p$ - Übergang, wie JOOS und KLOPFER vermutet haben, und nicht um einen Übergang von der obersten d-Schale zur Fermioberfläche, wie aus den Angaben EHRENREICHS und PHILIPP's zu schließen ist.²⁴

Dieser Übergang zur Fermioberfläche kann dagegen zur Beschreibung des Bandes B herangezogen werden, wie das JOOS und KLOPFER - und auch CHRISTENSEN und SERAPHIN²⁷ - mit der Vermutung eines $(5d^{10}6s - 5d^96s^2)$ -

Überganges getan haben und wie es der geringen Schichtdickenabhängigkeit des Bandes B entspricht.

4.2. Strukturvergleich zwischen Kolloiden und

Schichten .

Dampft man Gold oder Silber auf ein Trägermaterial auf, so werden - je nach Oberflächenqualität des Trägermaterials und je nach Aufdampftemperatur und -geschwindigkeit - unterschiedlich gut geordnete Schichten gebildet. Ihre Oberflächen sind unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen¹⁴. Grob strukturiertes Silber zeigt eine raue Oberfläche mit großen Kristalliten; gleichmäßig aufgebaute Schichten haben eine glatte Oberfläche mit feinkristalliner Struktur. Der unterschiedlichen Kristallitgröße zufolge differieren die Energieverlustspektren trotz fast gleicher Schichtdicke. Das Verlustspektrum der grobkristallinen Silberprobe zerfällt in einen Oberflächenverlust bei 3,63 eV und in einen Volumenverlust bei 3,78 eV¹⁴. Die feinkristalline Probe hat statt der beiden separaten Maxima nur ein breites Maximum; es kommt - nach ZACHARIAS¹⁴ - durch die "vermehrten Stöße der freien Elektronen mit den Korngrenzen" und die dadurch bedingte Verringerung der mittleren freien Weglänge zustande. Dabei bleibt offen, wie groß der durch die unterschiedlichen Aufdampftemperaturen (grobe Kristallite : 20° C,

feine Kristallite : - 190° C) hervorgerufene Einfluß ist (siehe auch Abschnitt 6.2).

Die Strukturierung der Kolloide kann man an Hand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen sowohl an den größten wie an den feinsten Partikeln verfolgen. Kleine Atomgruppen - nämlich Partikel des Keimsols mit einem Durchmesser von ca. $40 \text{ \AA}$ - reihen sich hintereinander und nebeneinander und bilden zunächst ebene Schichten. Sie sind in der Aufsicht als gleichmäßig dunkle Flecken, in der Seitenansicht als dunkle Streifen innerhalb der Hydrosolpartikel zu erkennen (Abb. 18). Als äußere Form wird ein abgeflachtes Oktaeder angestrebt.

Hin und wieder treten im Aufbau der Partikel Unregelmäßigkeiten auf : Die Teilchen lagern sich nicht oder nicht nur in parallelen Reihen aneinander, sondern auch in Ketten, die einen Winkel ungleich 180° miteinander bilden. Auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen kommt das darin zum Ausdruck, daß von einem Punkt, also von einer Atomgruppe, zwei oder mehrere Äste ausgehen (Abb. 19).

Trotzdem erreichen fast alle Hydrosolpartikel die Form eines abgeflachten Oktaeders (Abb. 17), wie es von der Kristallstruktur des Goldes her zu erwarten ist.

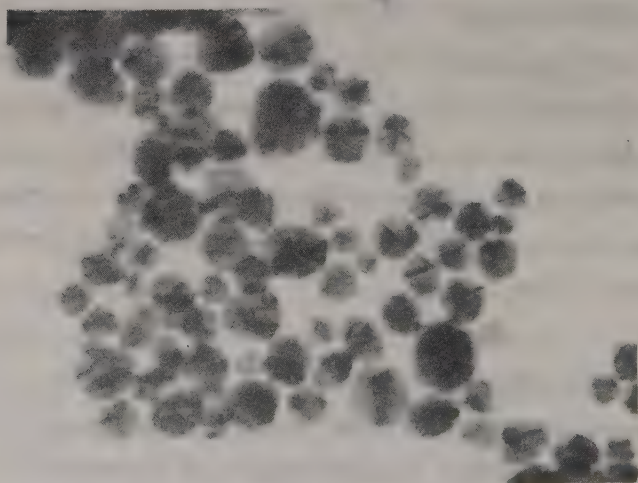
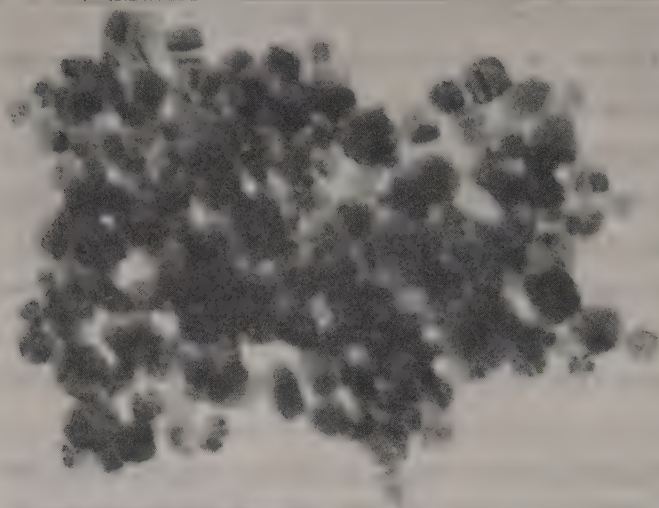
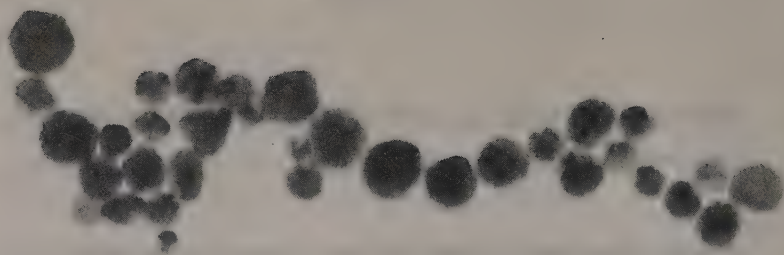


Abb. 17 : Partikel eines Gold-Hydrosols in 240 000 -
facher Vergrößerung; Durchmesser des klein-
sten Teilchens $92,5 \text{ \AA}$, Durchmesser des größ-
ten Teilchens $500 \text{ \AA}$.

$$(1 \text{ cm} \hat{=} 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 400 \text{ \AA}).$$

Abb. 18 : Partikel eines Gold-Hydrosols in 240 000 -
facher Vergrößerung mit besonders deutlicher
innerer Struktur.

Abb. 19 : Partikel eines Gold-Hydrosols in 240 000 -
facher Vergrößerung; mehrere Teilchen mit
deutlich sichtbaren Unregelmäßigkeiten in
der Struktur.

Die hexagonalen Flächen sind die Ebenen mit der dichtesten Packung, und ihre Orthogonalen geben die Richtung der größtmöglichen Verschiebung an (Abb..20)²⁸.

Vergleicht man die Schichten mit den Kolloiden, so wird deutlich, daß in einer Schicht, deren Dicke ungefähr dem Durchmesser der kolloidalen Teilchen entspricht, wesentlich mehr Atome aneinanderlagern als im Kolloid, da die Schicht im Vergleich zum kolloidalen Teilchen in zwei Dimensionen eine unendlich große Ausdehnung hat; nur ihre Dicke ist sehr gering. Die Fermienergie muß sehr schnell mit wachsender Schichtdicke den für das massive Metall maßgebenden Wert erreichen. Kolloide sind dagegen in allen Richtungen begrenzt. Mit wachsendem Partikeldurchmesser nehmen die Wechselwirkungskräfte langsam zu, so daß die Fermienergie allmählich den endgültigen Wert erreicht. Diese unterschiedlich schnelle Approximation macht sich dadurch bemerkbar, daß der maximale Absorptionsbereich in Schichten, deren Dicke dem Partikeldurchmesser entspricht, zu größeren Wellenlängen hin verschoben ist.

Die Messungen bestätigen diese Überlegungen (Abb. 15). (Siehe auch Abschnitt 3.3.). Ordnet man die Absorptionsspektren der Kolloide in die Reihe der GOOS'schen Absorptionsspektren ein, so sieht man, daß das größte Kolloid (69,2 nm im Durchmesser) durch eine Kurve dargestellt wird, die im maximalen Absorptionsbereich nur

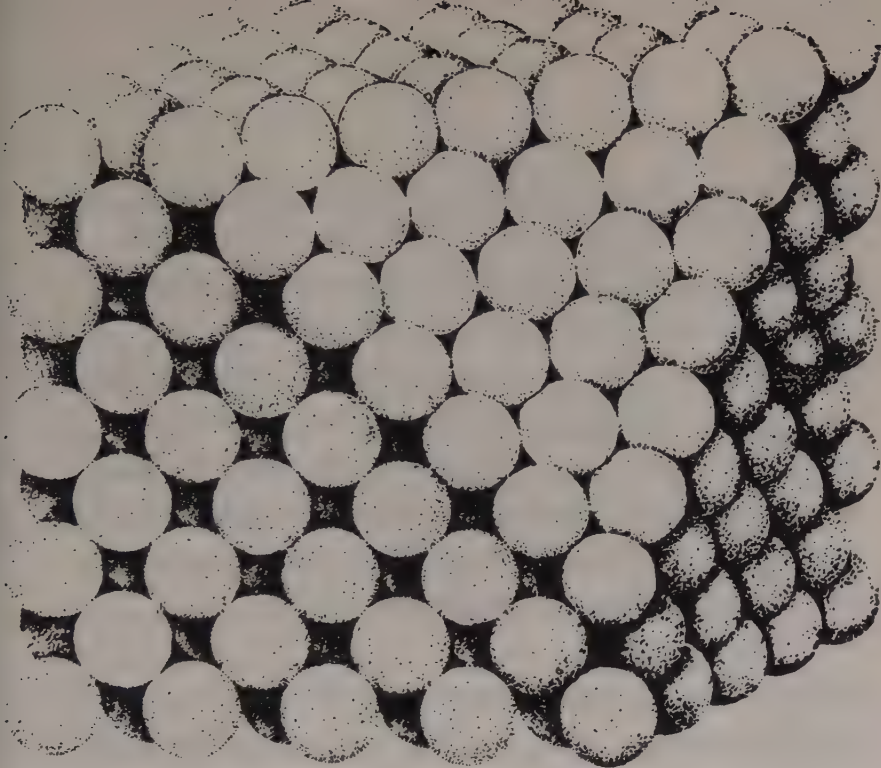


Abb. 20 : Kubisch flächenzentriertes Gitter. Die (111) - Oktaederfläche ist die dichteste Kugellagenebene (aus CORRENS)²⁸.

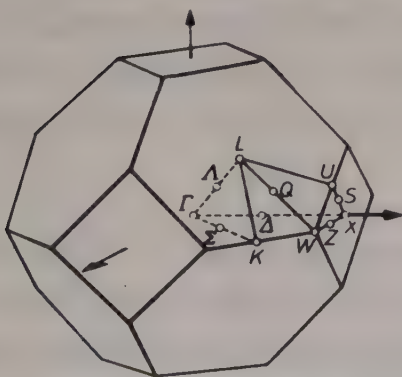


Abb. 21 : Brillouin-Zone für das kubisch flächenzentrierte Gitter. Die wichtigsten Symmetriepunkte und -linien sind mit ihren Benennungen eingezeichnet (aus MADELUNG)²⁹.

wenig höher ist als das Spektrum der 1,04 nm dicken Schicht. Die Kurve, die die Absorption des kleinsten Hydrosols wiedergibt (7,3 nm im Durchmesser), liegt wesentlich unter der Kurve, die die Absorption der 1,04 nm dicken Schicht darstellt. Trotz dieser (weiter oben bereits erklärten) Unstimmigkeiten bezüglich der Schichtdicke fügen sich die kolloidalen Spektren sehr gut in das Gesamtbild ein; die maximalen Absorptionsbereiche der Kolloide könnten auch durch Schichten mit nur wenigen Atomlagen wiedergegeben werden.

KREIBIG³⁰ identifiziert dagegen die Schichtdicke mit dem Partikeldurchmesser bzw. mit der Partikelkonzentration. Er stellt das Spektrum einer Silberschicht dem eines Silberkolloids gegenüber; die Schichtdicke beträgt 10^{-6} mm, die Partikelkonzentration entsprechend 10^{-6} . Den Ausführungen dieses Kapitels gemäß stimmen die beiden Kurven nur im Bereich $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ überein, nicht mehr in dem durch Plasmaschwingungen hervorgerufenen Spektralbereich.

Im langwelligen Gebiet nehmen die Kurven der Kolloide wesentlich schneller ab als die Kurven der Schichten; hier macht sich die Absorption durch freie Elektronen bei den Schichten viel stärker bemerkbar als bei den Kolloiden, da schon sehr dünne Schichten durch ihre große Ausdehnung in zwei Richtungen die Voraussetzungen

für das Vorhandensein freier Elektronen erfüllen.

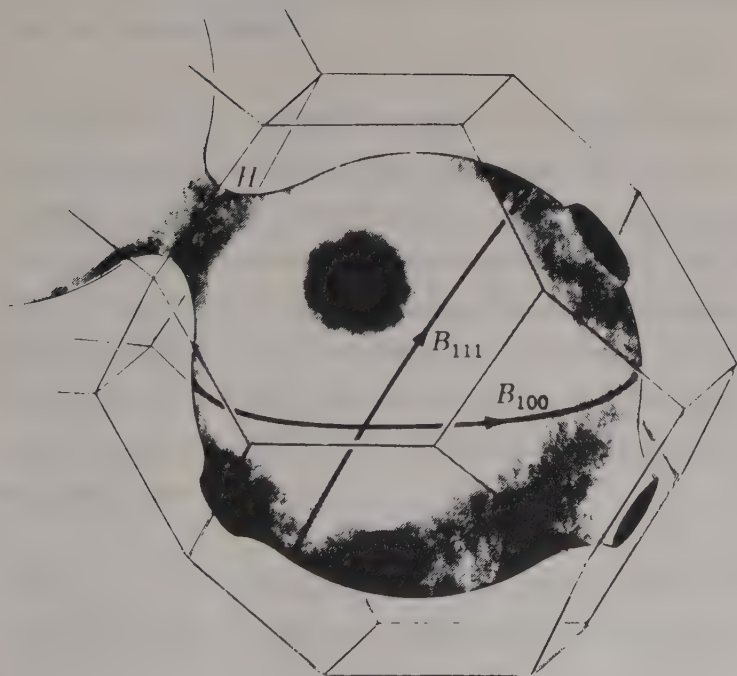
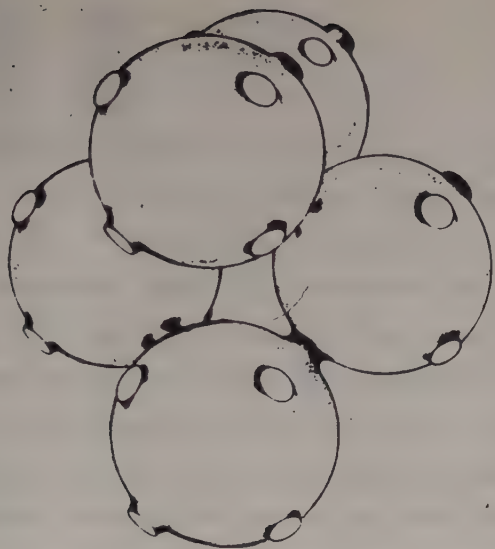
4.3. Das Band C im Energiebandschema des Goldes .

Gold kristallisiert in der Form eines kubisch flächenzentrierten Gitters; seine Brillouinzone ist das abgeflachte Oktaeder mit acht hexagonalen und sechs quadratischen Flächen (Abb. 21)²⁹. Im wiederholten Schema berühren sich die Fermiflächen im mittleren Teil der hexagonalen Flächen der Brillouinzone, wie es auch MACKINTOSH in einer Darstellung der Fermiflächen des Kupfers zeigt (Abb. 22)³¹. Die jeweils zwei Zonen (des wiederholten Schemas) gemeinsame Fläche wird durch die Halsbandbahn (Abb. 23)³² bestimmt. Da der Durchmesser der Fermikugel ($\phi = 2 \cdot k_F$) fast so groß ist wie der Abstand der gegenüberliegenden hexagonalen Flächen der Brillouinzone³², halst die Fermifläche aus und berührt die Brillouinzone; der Umfang dieser Fläche ist die Halsbandbahn.

In der Darstellung des Energiebandschemas entspricht der Halsbandbereich dem Gebiet zwischen L und Q (Abb. 21); in diesem Bereich müßte sich also der das Band C der Kolloide hervorrufende Übergang im Energiebandschema des Goldes befinden. Das entspricht den Ergebnissen von CHRISTENSEN und SERAPHIN²⁷, die im Gebiet um L und Q die niedrigsten Energieübergänge fanden.

Abb. 22 : Die Fermifläche des Kupfers im wiederholten
Zonenschema (nach MACKINTOSH)³¹.

Abb. 23 : Die Fermifläche von Kupfer nach PIPPARD.
Die Fermifläche berührt die Brillouinzone
im Mittelpunkt der hexagonalen Flächen.
Die beiden eingezeichneten "Nauch" -
Extremalbahnen sind mit einem B gekenn-
zeichnet, die extreme Halsbandbahn durch
ein H ³².



CHRISTENSEN und SERAPHIN stellten nach der relativistischen APW - Methode das Energiebandschema von Gold dar (Abb. 24)³³ und berechneten die energetischen Übergänge an den kritischen Punkten³⁴. Ihre Werte korrelierten gut mit denen des Piezo- bzw. mit denen des Thermoreflexionsspektrums. Mit dem auf statischem Wege gewonnenen Reflexionsspektrum konnten sie ihre Werte nicht direkt vergleichen, aber die kombinierten Zustandsdichten stimmten überein, was sie zu der Vermutung veranlaßte, daß die Bandstruktur mehr durch ausgedehnte als durch lokalisierte Gebiete entsteht³⁵ - eine Aussage, die durch die Ergebnisse dieser Arbeit unterstrichen wird. Die Übergänge an den kritischen Punkten bestimmen nur die Feinstruktur.

CHRISTENSEN und SERAPHIN²⁷ ordneten 13 Energiewerte Bandübergängen an kritischen Punkten zu; davon interessieren in dieser Arbeit nur die ersten Werte, da nur sie in den betrachteten Spektralbereich fallen. Statt zweier, den Bändern A und B entsprechender Übergänge geben CHRISTENSEN und SERAPHIN drei Übergänge an, von denen die beiden energiehöheren von der Fermigrenze unabhängig sind, während der energieärmere von der Fermigrenze abhängt.

Der $X_7^{2+} - X_6^-$ - Übergang (Abb. 24) benötigt $4,1 \text{ eV}$ ³⁶ und wird damit dem Band A entsprechen, der Δ_6^2 oder

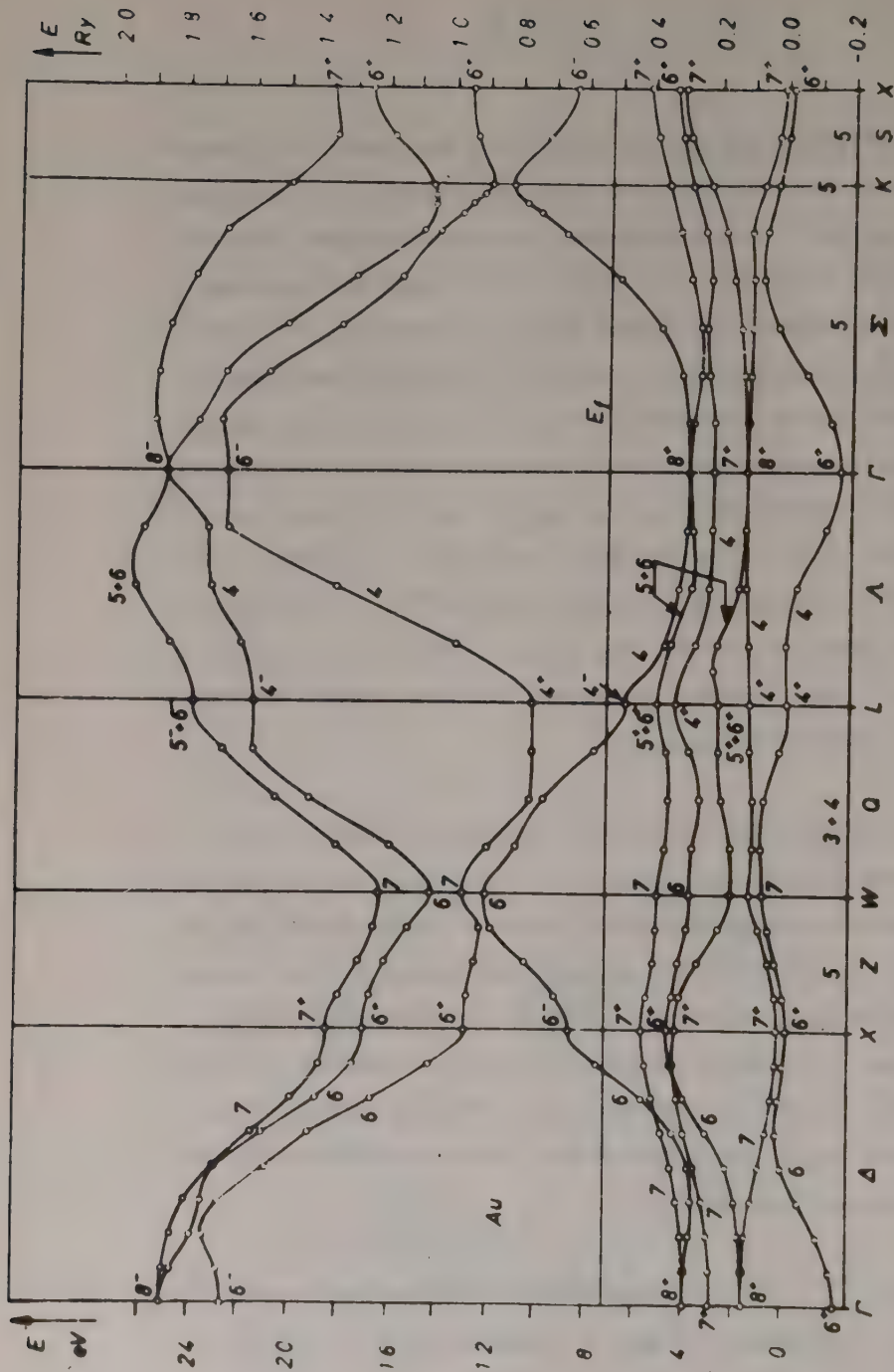


Abb. 24 : Energiebandschema für Gold; E_f ist die

Fermienergie mit 7,208 eV.

$\Delta_7^2 - \Delta_6^3 \cdot E_f$ - Übergang findet hauptsächlich bei einer Energiezufuhr von 2,9 eV statt; er hängt von der Fermi-grenze ab und ist dem Band B zuzuordnen. Dazwischen liegt bei 3,6 eV ein L-Übergang von L_4^- nach L_4^+ , der in den vorliegenden Absorptionsspektren - auch anderer Autoren^{17,20} - im entsprechenden Wellenlängenbereich von 3400 Å kein besonderes, ausgeprägtes Absorptionsmaximum erzeugt, ebensowenig wie das von CHRISTENSEN und SERAPHIN²⁷ erwähnte Minimum zwischen den Maxima bei 2,9 eV und bei 3,6 eV³⁶ aus den aufgenommenen Absorptionsspektren des Goldes einwandfrei hervorgeht. Nur SCHLÜTER³⁷ findet bei 3,7 eV einen schwachen Oszillator, den er auf eine Volumenplasmaschwingung bei 6 eV zurückführt, an der auch der Interbandübergang bei 2,5 eV beteiligt ist.

CHRISTENSEN und SERAPHIN erwähnen einen entsprechenden Übergang bei 2,4 eV; sie schreiben ihn einer Elektronenanregung vom $(Q_3+Q_4)^5$ - Band zum $(Q_3+Q_4)^6$ - Band in der Nähe der Fermienergie zu. In diesem Bereich müssen die die Absorptionsbänder C erzeugenden Übergänge liegen. Es müssen Übergänge existieren, die mit der Anhebung der Fermigrenze (durch die zunehmenden Wechselwirkungskräfte) zu kleineren Werten übergehen, um schließlich im massiven Material fast ganz zu verschwinden - wie es der Verschiebung des Bandes C zu größeren Wellenlängen mit wachsendem Durchmesser der Kolloidpartikel entspricht.

Auch BERNERT und ZACHARIAS³⁸ setzen bei ihren Untersuchungen von Silber-Gallium-Legierungen in der Nähe der Plasmafrequenz voraus, daß (beim Legieren) das Fermi-niveau seine Lage ändert, während die einzelnen Energiebänder ihre Struktur beibehalten. Sie zeigen, daß die beiden mit der gleichen Energieaufnahme verbundenen Übergänge durch die Anhebung des Fermi-niveaus in zwei getrennt zu beobachtende Übergänge zerfallen. Der Interbandübergang L_3 -Fermi-niveau wandert mit zunehmender Galliumkonzentration zu höheren Energien und wird schwächer; der andere Übergang vom Fermi-niveau nach L_1 wandert entsprechend zu kleineren Energien und wird stärker. Diesem Übergang müßte in Gold das Band C entsprechen.

4.4. Das Band C als Volumenplasmaanregung . -----

Im letzten Abschnitt wurde die Verschiebung der Fermigrenze mit zunehmender Metallstruktur als Ursache der Absorptionsvariation des Bandes C plausibel gemacht. Eine andere Erklärung beruht auf der Annahme, daß im Energiebereich $\leq 2,4$ eV keine reinen Band-Band-Übergänge mehr stattfinden, sondern daß die Energiebandübergänge an die Aufnahme oder die Abgabe eines Plasmons gekoppelt sind.

In Analogie zu den Ausführungen OTTO's¹³, der dünne Silberfolien untersuchte, müßte es sich auch bei kolloidalem Gold um kollektive Anregungen von Festkörper-

elektronen handeln. Man spricht von Volumenplasmaschwingungen, deren Frequenz wegen der Bindung der Elektronen an das Gitter nicht mehr der klassischen Plasmafrequenz

$$(7) \quad \omega_p = (4\pi n e^2 / m)^{1/2}$$

(n = Dichte der freien Elektronen)

entspricht, sondern durch das Verschwinden der Dielektrizitätskonstante

$$(8) \quad \epsilon(\omega_0) = 0$$

charakterisiert ist. ω_0 ist die Frequenz der Volumenplasmaschwingung bei Bindung der Elektronen an das Gitter.

Ähnlich berechnen MAYER und AUFSCHNAITER³⁹ die Volumenplasmafrequenz. Der Schnittpunkt der Graphen von n und k als Funktion von λ gibt die der Volumenplasmaschwingung zugeordnete Wellenlänge an; die Bedingung

$$(9) \quad \epsilon_1(\omega) = 0$$

muß erfüllt sein.

Beide Verfahren können in der vorliegenden Arbeit nicht angewendet werden. Der Brechungsindex von Gold unterscheidet sich erst in der fünften Dezimalen vom Brechungsindex des Wassers; seine Messung wäre sehr auf-

wendig und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Es gibt noch eine dritte Möglichkeit zur Bestimmung der Volumenplasmafrequenz : Nach FRÖHLICH und PELZER⁴⁰ - sowie nach STEINMANN¹² - gibt die Verlustfunktion

$$(10) \quad - \operatorname{Im} \varepsilon^*(\omega)^{-1} = \varepsilon_2 / (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) \\ = 2 n k / (n^2 + k^2)^2$$

die Volumenplasmaanregung wieder; sie hat ihr Maximum bei der maximalen Plasmafrequenz.

Das heißt aber, daß alle in Abbildung 4 bis 12 als Band C bezeichneten Kurven durch Volumenplasmaschwingungen hervorgerufen worden sein müssen. Denn, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, werden die Bänder C der kolloiden Spektren durch die Auflockerungskurven nach WOLTER⁹ (Abb. 16) wiedergegeben, und diese Auflockerungskurven basieren auf einer Funktion, die der Verlustfunktion (10) nach FRÖHLICH und PELZER äquivalent ist.

Diese Funktion lautet nach WOLTER⁹ :

$$(11) \quad 2nk(\lambda)_{\text{Kolloid}} = 3 \int \beta_m / ((1 - \sigma_{\alpha_m})^2 \\ + \sigma_{\beta_m}^2) .$$

Beide Autoren gehen von der komplexen Dielektrizitätskonstante aus. Während FRÖHLICH und PELZER die einfache Beziehung $\varepsilon = n^2$ anwenden, legt WOLTER die Beziehung

$$(12) \quad \varepsilon = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$$

zugrunde, um die Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen nicht zu vernachlässigen, da sie im Bereich dünner Schichten einen wesentlichen Beitrag liefern.

WOLTER verkleinert die optischen Konstanten α und β proportional zu den optischen Konstanten α_m und β_m des Massivmaterials im gesamten Frequenzbereich - es ist $\alpha = \sigma \alpha_m$ und $\beta = \sigma \beta_m$ - und berechnet aus den vom Metallgehalt abhängigen Größen $1 - \alpha$ und β die Verlustfunktion. Die WOLTER'schen Größen α und β entsprechen den von FRÖHLICH und PELZER verwendeten Werten ε_1 und ε_2 . Der Koeffizient 3 im Zähler sowie die Differenz im Nenner kommen durch die unterschiedlichen - aber trotzdem äquivalenten - Ausgangsfunktionen zustande.

Eine entsprechende Äquivalenz besteht bei den Formeln zur Berechnung der Halbwertsbreite : WOLTER gibt für $\Delta \omega$ die Bedingung $1 - \sigma \alpha_m(\omega) = \pm \sigma \beta_m$ an und berechnet daraus die Halbwertsbreite

$$(13) \quad \Delta \omega = 2 \beta_m(\omega_0) / \alpha_m^{\frac{1}{2}}$$

mit $\alpha_m' = \Delta \alpha / \Delta \omega$.

MAYER und AUFSCHNAITER³⁹ geben auf der Basis von Überlegungen FERRELL's und STERN's⁴¹ für die Halbwertsbreite

$$(14) \quad \Delta E_{\text{kor}} = C \cdot \epsilon_2 \cdot \hbar \omega_{\text{pl}}$$

an. C ist ein Korrekturfaktor mit dem Wert $C = 2 / \omega_{\text{pl}} \epsilon_1'$ mit $\epsilon_1' = d \epsilon_1 / d \omega$. Setzt man diesen Ausdruck ein, so ergibt sich

$$(15) \quad \Delta E_{\text{kor}} = 2 \cdot \epsilon_2 \cdot \hbar / \epsilon_1' \quad \text{oder}$$

$$\Delta E_{\text{kor}} / \hbar = 2 \cdot \epsilon_2 / \epsilon_1' = \Delta \omega,$$

also der gleiche Ausdruck, den auch WOLTER⁹ anführt und den auch STEINMANN⁴² erwähnt.

Unsere Feststellungen in Abschnitt 4.1, daß die WOLTER'schen Auflockerungskurven das Band C in Abhängigkeit vom Metallgehalt (und damit von der Schichtdicke) und von der Partikelgröße wiedergeben, werden durch die Äquivalenz dieser Aussagen rechnerisch bestätigt und dahingehend ergänzt, daß die Auflockerungskurven den Anteil an der Gesamtaborption beschreiben, der durch eine Volumenplasmanregung hervorgerufen wird.

Durch die Schichtdickenabhängigkeit der Volumenplasmaabsorption veranlaßt, stellten MAYER und BLANARU⁴³ sowie etwa zur gleichen Zeit WOLTER und der Verfasser¹¹ eine Relation zwischen Schichtdicke und Absorption auf. MAYER und BLANARU definierten ein "lamellares Absorptionsvermögen" bzw. eine "lamellare Absorptionsdichte"

$$(16) \quad dA/dz = a(\lambda, z) \quad \text{mit} \quad A = \int_0^d a(\lambda, z) dz.$$

Die Schichtdicke d ist identisch gleich der zur Schichtebene senkrechten, mit ihrer positiven Richtung ins Schichtinnere weisenden Koordinate z . Es gilt dann nach MAYER und BLANARU⁴⁴ das Exponentialgesetz :

$$(17) \quad dA/dz = a(\lambda, z) = a_0 \cdot e^{-2\alpha_{p1} \cdot d}$$

$$\text{mit} \quad 2\alpha_{p1} = 4\tilde{n}k/\lambda.$$

Der Graph dieser Funktion in Abhängigkeit von der Schichtdicke entspricht dem Graphen der Funktion

$$(18) \quad N = e^{c(1-d)} = \frac{c}{e} \cdot e^{-cd}$$

nach WOLTER und dem Verfasser⁴⁵, die für die Volumenplasmaanregung in Kolloiden aufgestellt wurde. d ist der in Abschnitt 4.1 erwähnte Metallgehalt der Kolloide, N die Anzahlldichte der Partikel und $N_{\max}$ die maximale

Anzahldichte, die sich aus der AVOGADRO'schen Zahl und dem Molvolumen des Goldes ergibt; c ist ein Normierungsfaktor (nämlich $\ln N_{\max}$), der vom Molvolumen des untersuchten Materials abhängt.

Durch die beiden Funktionen - MAYER und BLANARU⁴³ beziehen sich auf Schichten, WOLTER und der Verfasser¹¹ auf Kolloide - kommt klar zum Ausdruck, daß eine gesetzmäßige (also im voraus in ihrer Variation exakt zu bestimmende) Abhängigkeit der Volumenasmaanregung von der Schichtdicke bzw. vom Metallgehalt und von der Wellenlänge besteht.

Die von WOLTER und dem Verfasser angegebene Formel⁴⁵ hat den Vorteil, daß die Kurve für den jeweiligen Stoff allein auf Grund der bekannten Anzahldichte der Teilchen (Konzentration der Lösung und Volumen der Partikel sind zu bestimmen) dargestellt werden kann. Aus (18) folgt das dem gemessenen N zugeordnete σ , und daraus ergibt sich die Auflockerungskurve, die der zu erwartenden Volumenplasmaabsorption entspricht.

MAYER und BLANARU⁴³ dagegen müssen die Volumenplasmaabsorption erst messen und zeigen dann, daß ihre Meßwerte die Funktion (17) für eine bestimmte Schichtdicke erfüllen. Aus diesem Grunde eignet sich die von MAYER und BLANARU aufgestellte Formel sehr gut für den Nachweis, daß es

sich bei einer gemessenen Absorption um eine Volumenplasmaabsorption handelt; die andere Formel dagegen dient dazu, die Volumenplasmafrequenz eines Stoffes bei einer bestimmten Dichte ohne Absorptionsmessung zu bestimmen.

Eine Bestätigung dafür, daß es sich bei einem durch die Funktionen (17) und (18) dargestellten Effekt tatsächlich um eine Volumenplasmaabsorption handelt, sehen MAYER und BLANARU⁴³ darin, daß die Absorption nur durch einen senkrecht zur Schichtoberfläche verlaufenden elektrischen Vektor hervorgerufen wird, nicht aber durch einen parallel zur Schichtoberfläche verlaufenden elektrischen Vektor. In Kolloiden mit (annähernd) kugelförmigen Partikeln gibt es naturgemäß keine von der Teilchenoberfläche richtungsabhängige Inzidenz des elektrischen Vektors, bei der die Volumenplasmaabsorption bevorzugt auftritt oder bei der sie verschwindet; sie ist wegen der Kugelform der Partikel von der Einfallrichtung des Lichtes unabhängig.

5. Das Absorptionsband D .

Während die Absorptionsspektren anderer Autoren⁵ zum roten und zum ultraroten Gebiet hin kontinuierlich abfallen, treten bei allen Meßreihen des Verfassers -

auch bei den Kolloiden in Glas - breite Absorptionsbänder D im roten Wellenlängenbereich auf, die wohl auf einem Oberflächeneffekt basieren. Denn im Gegensatz zu SCHLÜTER¹⁵, der das durch das Band C wiedergegebene Spektrum weniger einem Volumeneffekt als vielmehr einem Oberflächeneffekt zuschreibt (es sei höchstens ein geringer Volumenanteil im Energieverlustspektrum als Einsatz der Interbandabsorption bei ca. 2,5 eV zu deuten), ist der Verfasser der Meinung, daß das Band D und nicht das Band C auf einem Oberflächeneffekt beruht (siehe Abschnitt 4.4). Diese Auffassung wird durch die Aussage STEINMANN's⁴² untermauert, daß der Oberflächeneffekt zwar von Oberflächenbeschichtungen sehr abhängig aber von der Schichtdicke völlig unabhängig ist. Und dementsprechend verhält sich das Band D; es bleibt bei allen Hydrosolen und Kolloiden in Glas konstant und variiert nicht mit dem Partikeldurchmesser. Die Messungen von SCHEUNEMANN und JÄGER⁴⁶ an kleinen Silberteilchen beziehen sich leider nur auf einen Wellenlängenbereich von 3000 Å bis 6000 Å, und auch DOREMUS¹⁷ untersucht die Goldkolloide nur bis zu Wellenlängen von 7000 Å, so daß - außer den Messungen von FRAGSTEIN und SCHOENES⁵ - keine Ergebnisse über das Verhalten kolloidaler Silber- oder Goldpartikel für $\lambda > 7000 \text{ Å}$ vorliegen. FRAGSTEIN und SCHOENES⁵ haben allerdings bei ihren Messungen keinen Oberflächeneffekt nachgewiesen, der reduzierte Absorptionskoeffizient wird mit wachsen-

dem λ immer kleiner.

Die Berechnungen MAYER und BLANARU's⁴³ deuten auch auf einen Oberflächeneffekt hin; denn die charakteristische Frequenz der Oberflächenplasmaschwingung ergibt sich aus der Volumenplasmafrequenz nach der Formel

$$(19) \quad \omega_{\text{pl}}^{\text{Oberfläche}} = \omega_{\text{pl}}^{\text{Volumen}} / (1 + \epsilon_m)^{1/2}.$$

Nun sind Hydrosole in Wasser eingebettete Kolloide. Für ϵ_m ist deshalb die Dielektrizitätskonstante von Wasser einzusetzen. Berücksichtigt man gleichzeitig die Wechselwirkungskräfte, so folgt auf Grund der angegebenen Formel, daß beim Übergang vom Volumeneffekt zum Oberflächeneffekt die Wellenlänge von 5200 Å nach 7900 Å bis 8000 Å hin verschoben wird. Bei den Kolloiden in Glas ist für den Oberflächeneffekt eine Wellenlänge von ca. 8200 Å zu erwarten. Beides trifft zu. Alle Bänder D haben bei ca. 8000 Å ein Maximum, gleich, ob Wasser oder Glas das umgebende Medium ist. Eine endgültige Entscheidung über die Verschiebung des Maximums in Abhängigkeit vom umgebenden Medium und von der Partikelgröße kann erst dann getroffen werden, wenn weitere Messungen im Wellenlängenbereich von 5000 Å bis 10 000 Å zur Verfügung stehen. Eine grobe Deutung des Zusammenhanges zwischen dem Einfluß der Wechselwirkungskräfte und der Verschiebung des Oberflächeneffektes wird in Abschnitt 6.2 vorgenommen.

Auch bei Silberkolloiden in Glas tritt ein entsprechendes Band D mit einem Absorptionsmaximum bei $8000 \text{ \AA}$ auf (Abb. 2). Es zeigt - zumindest in seinem kurzwelligen Anstieg - den gleichen Verlauf wie die entsprechenden Bänder der Goldkolloide und ist vom Partikeldurchmesser unabhängig. Aus dieser Tatsache folgt, daß nur ein in beiden Kolloiden ähnlich ablaufender Prozeß das Band D verursachen kann. Das sind z.B. Kollektivanregungen, wie der Volumeneffekt oder der Oberflächeneffekt. Der Volumeneffekt scheidet aus, da der Schalen Aufbau und die davon abhängige Energiebandanordnung der beiden Edelmetalle differiert, so daß auch die von der Elektronenlokalisation abhängigen Volumenplasmaschwingungen der beiden Metalle unterschiedlich ausfallen werden. Beim Oberflächeneffekt scheint eine größere Übereinstimmung möglich zu sein, denn Silber und Gold haben die gleiche Gitterkonstante und die gleiche Gitteranordnung. Das Band D in Silberkolloiden kann also höchstens als Oberflächenanregung gedeutet werden.

Dem widerspricht die Formel (19) von MAYER und BLANARU⁴³, aus der hervorgeht, daß der Oberflächeneffekt für Silber und für Gold in der gleichen Weise differieren muß wie der Volumeneffekt, denn der Oberflächeneffekt ist vom Volumeneffekt abhängig. Unter der Voraussetzung, daß das bei $4300 \text{ \AA}$ auftretende Band auf einem Volumeneffekt basiert, müßte der diesem Band zugeordnete Ober-

flächeneffekt nach (19) bei $6700 \text{ \AA}$ auftreten. Das trifft auch zu. Das Absorptionsmaximum ist allerdings in diesem Wellenlängenbereich wesentlich geringer als das bei $8000 \text{ \AA}$ auftretende Maximum. Es scheint deshalb plausibel, daß auch das Band D bei $8000 \text{ \AA}$ auf einem Oberflächeneffekt basiert, obwohl dieser sich nicht aus einem entsprechenden Volumeneffekt an Hand der Formel (19) ableiten läßt.

6. Ein Vergleich der Absorption in Silber-Kolloiden

und in Silber-Gold-Kolloiden .

6.1. Die Absorptionsbänder in Silber-Kolloiden .

Neben diesem langwelligen Band D' mit dem Maximum bei $8000 \text{ \AA}$ und dem sehr schwachen Band bei $6700 \text{ \AA}$ tauchen in den Silberkolloiden in Quarzglas zusätzlich Absorptionsmaxima bei $2600 \text{ \AA}$ und bei $3000 \text{ \AA}$ auf, sowie bei $3300 \text{ \AA}$ und bei $4300 \text{ \AA}$ (Abb. 2). Das $2600 \text{ \AA}$ - Band A' und das $3000 \text{ \AA}$ - Band B' überlappen sich geringfügig; das Band A' ist wesentlich breiter als das Band B', das eine Halbwertsbreite von weniger als $10 \text{ \AA}$ hat.

Beide Bänder beruhen auf der primären Quantensprungabsorption. Aus den Angaben JOOS' und KLOPPER's¹⁸ geht hervor, daß das intensive Band A' bei $2600 \text{ \AA}$ einem

($4 d^{10} 5 s - 4 d^{10} 5 p$) - Übergang zuzuordnen ist, bei dem die Ableitungen dE/dk der beiden am Übergang beteiligten Energiebänder ein entgegengesetztes Vorzeichen haben. In Gold findet der analoge Übergang bei $3000 \text{ \AA}$ (Band A) statt, wie in Abschnitt 3.1 näher ausgeführt ist. Dem das Band B verursachenden Übergang in Gold entspricht in Silber der ($4 d^{10} 5 s - 4 d^9 5 s^2$) - Übergang - die Ableitungen der beiden Energiebänder haben das gleiche Vorzeichen - der bei $3000 \text{ \AA}$ liegt. Der Übergang tritt allerdings nur sehr schwach auf, was JOOS und KLOPFER¹⁸ darauf zurückführen, daß sich das $4 d$ - Band mit dem $5 s$ - Band nicht überschneidet.

Auch die beiden daran anschließenden Bänder bei $3300 \text{ \AA}$ und bei $4300 \text{ \AA}$ überlappen sich; sie sind breiter als die kurzwelligen Bänder. Das trifft besonders für das $4300 \text{ \AA}$ - Band C_2' zu, das gleichzeitig das intensivitätsstärkste Band im gemessenen Wellenlängenbereich ist. Beide Bänder werden durch eine Volumenplasmaanregung hervorgerufen, ebenso wie das Band C in Goldkolloiden. (Siehe auch Abschnitt 5.)

Und zwar stellte wohl zuerst STEINMANN¹² fest, daß das $3300 \text{ \AA}$ - Band C_1' (bei $3,76 \text{ eV}$) auf Plasmaschwingungen basiert. OTTO¹³, ZACHARIAS¹⁴ und SCHLÜTER³⁷ sowie auch RIPKEN⁴⁷ präzisieren ein paar Jahre später die Vorgänge in diesem Wellenlängenbereich. Sie unterscheiden zwischen einem $3300 \text{ \AA}$ - Band C_1' (bei $3,78 \text{ eV}$), das auf

einem Volumeneffekt basiert, und einem $3400 \text{ \AA}$ - Band (bei $3,63 \text{ eV}$), das auf einem Oberflächeneffekt beruht. Der breite Absorptionsbereich bei $4300 \text{ \AA}$ wird in diesem Zusammenhang nicht erwähnt. Er taucht erst bei den Untersuchungen an beschichteten Proben bei SCHLÜTER³⁷ auf. (Siehe auch Abschnitt 6.2.)

Zu größeren Wellenlängen hin schließt sich ein Gebiet völliger Durchlässigkeit an, das nur durch die beiden Oberflächeneffekte bei $6700 \text{ \AA}$ (Band D_1') und bei $8000 \text{ \AA}$ (Band D_2') unterbrochen wird. (Siehe auch Abschnitt 5.)

Bei den Silberkolloiden trennt damit - im Gegensatz zu den Goldkolloiden - jeweils ein Gebiet großer Durchlässigkeit die einzelnen auf verschiedenen Effekten beruhenden Absorptionsbänder voneinander. Insgesamt ergibt sich folgende Zusammensetzung für die Absorption in Silberkolloiden im Wellenlängenbereich von $2600 \text{ \AA}$ bis $8000 \text{ \AA}$:

$$\begin{aligned}
 (20) \quad \epsilon_2 (\text{Ag-Kolloid}) &= \epsilon_2 A' \text{ (primär)} \\
 &+ \epsilon_2 B' \text{ (primär)} + \epsilon_2 C_1' \text{ (sek.V.)} \\
 &+ \epsilon_2 C_2' \text{ (sek.V.)} + \epsilon_2 D_1' \text{ (sek.O.)} \\
 &+ \epsilon_2 D_2' \text{ (sek.O.)} .
 \end{aligned}$$

6.2. Der Einfluß von Silber-Kolloiden auf

Gold-Kolloide .

Vergleicht man das Spektrum des Silberkolloids in Glas mit dem Spektrum des Silber-Gold-Kolloids in Glas (Abb. 2 und Abb. 3), so lassen die zusätzlich auftretenden Absorptionsbereiche deutlich erkennen, welche Bänder durch Goldkolloide in Glas hervorgerufen werden. Das kombinierte Gold-Silber-Spektrum absorbiert im Bereich von 4,1 eV bis hin zu 2,2 eV und dann erneut sehr stark ab 1,6 eV; das heißt, daß das kolloidale Gold in Glas in den gleichen Bereichen absorbieren muß wie das kolloidale Gold in Wasser.

Durch Superposition des Spektrums des Hydrosols K_{XXXII} mit dem Spektrum des Silberkolloids in Glas ergibt sich annähernd die gemessene Kurve des Silber-Gold-Kolloids in Glas (Abb. 25). Die gemessene Kurve ist schmaler als die berechnete; das liegt daran, daß der Partikeldurchmesser des Goldkolloids in Glas nicht bekannt ist. Deshalb konnte nur ein Hydrosol herangezogen werden, dessen Teilchengröße vermutlich ungefähr der des Kolloids entspricht. Damit ist zu erklären, daß die Absorption im Bereich zwischen 5600 Å und 7500 Å im gemessenen Spektrum intensiver als im berechneten ist. Trotzdem verlaufen die Kurven annähernd synchron zueinander.

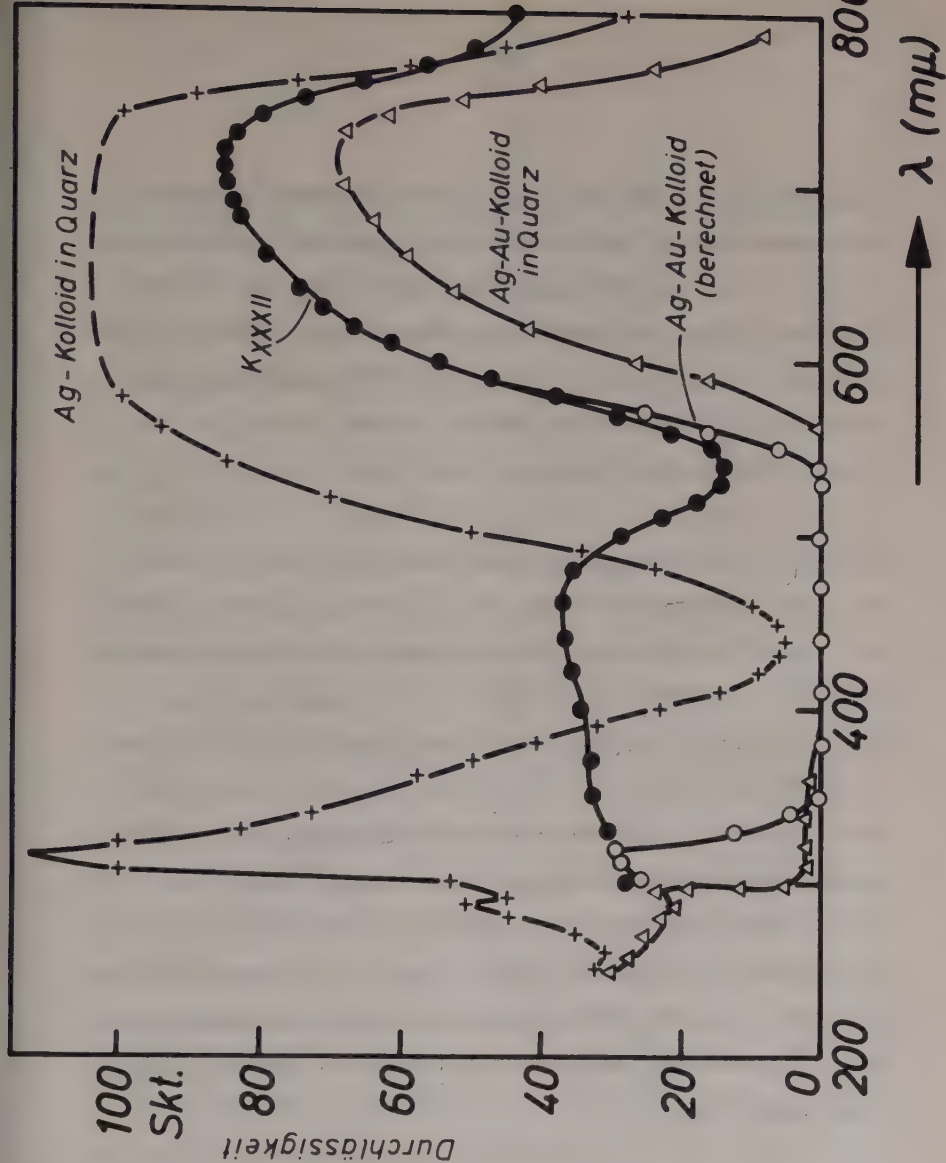


Abb. 25 : Qualitativer Vergleich des Durchlässigkeits-
 spektrums eines gemessenen Silber-Gold-Kolloids
 in Quarzglas mit dem aus einem Silberkolloid
 und dem Hydrosol K_{XXXII} berechneten Durchläs-
 sigkeitsspektrum eines Silber-Gold-Kolloids.
 (Die Durchlässigkeit ist nur qualitativ an-
 gegeben; siehe Seite 12).

Aus dem Verlauf des superponierten Spektrums kann geschlossen werden, daß die eingebetteten Silberkolloide in Glas neben den diffundierten Goldkolloiden in Glas bestehen, ohne sich gegenseitig zu stören. Ihre Spektren überlagern sich additiv. Ein Beschichtungseffekt, wie ihn SCHLÜTER¹⁵ an dünnen Folien bemerkt, tritt bei in Glas diffundierten Kolloiden nicht auf.

SCHLÜTER¹⁵ bedampft eine Goldschicht von beiden Seiten mit einer dünnen Silberschicht. Im Verlustspektrum dieser neuen Probe ist das Maximum, das in Goldschichten bei 2,48 eV (5000 Å) auftritt, verschwunden, und stattdessen tritt ein zusätzlicher Energieverlust bei 2,9 eV (4275 Å) und bei 3,55 eV (3490 Å) auf. Das Maximum bei 3,55 eV deutet SCHLÜTER als Oberflächenverlust der dünnen Silberschicht, den anderen, in der Silber-Gold-Silber-Schicht zusätzlich vorhandenen Verlust bei 2,9 eV bezeichnet SCHLÜTER als einen in der Grenzschrift Silber-Gold auftretenden "Oberflächenverlust bei höheren Energien ($(\mathcal{E}_1(\text{Au}) \approx \mathcal{E}_1(\text{Ag}))$) als es der freien Goldoberfläche entspricht" .

Dieser bei SCHLÜTER durch die Beschichtung zusätzlich auftretende Effekt existiert bei den Messungen an Kolloiden bereits im Spektrum des reinen Silberkolloids und bleibt im Spektrum des Silber-Gold-Kolloids erhalten. Daraus folgt, daß es sich bei dem SCHLÜTER'schen

Beschichtungseffekt nicht um einen durch den Schichtaufbau bedingten Effekt handelt, sondern um einen den dünnen Silberschichten zuzuordnenden Verlust, der - zumindest in Kolloiden - von einer Beschichtung mit Gold unabhängig ist.

Das Verschwinden des 2,48 eV - Verlustes kann an Hand der Messungen an Silber-Kolloiden und an Silber-Gold-Kolloiden nicht erklärt werden. Alle in den reinen Kolloiden vorhandenen Absorptionsbänder sind auch im beschichteten Silber-Gold-Kolloid sichtbar.

6.3. Plasmaanregungen in Schichten und in Kolloiden .

In einer späteren Arbeit³⁷ stellt SCHLÜTER auf der Basis der von RIPKEN⁴⁷ angegebenen optischen Konstanten eine Verbindung zwischen den Absorptionsmechanismen in Gold und in Silber her, indem er neben den Spektren von Silber und von Gold die Spektren von Silber-Gold-Legierungen an 300 Å bis 450 Å dicken Schichten im Bereich von 2 eV bis 40 eV untersucht. Er zeigt an Hand der von ihm berechneten Energieverlustfunktionen, daß das Maximum des Volumenplasmaverlustes in Silber bei 3,78 eV liegt, mit zunehmendem Goldgehalt kontinuierlich zu kleineren Energien verschoben wird und sich für reines Gold schließlich bei 2,5 eV befindet. Aus den gemessenen Energieverlustspektren folgt, daß der Oberflächenverlust

von 3,63 eV in Silber nach 2,48 eV in Gold wandert. Nach SCHLÜTER³⁷ liegen dann sowohl in dünnen Silberschichten als auch in dünnen Goldschichten Volumeneffekt und Oberflächeneffekt dicht nebeneinander.

Das entspricht auch der von MAYER und BLANARU⁴³ angegebenen Formel unter der Voraussetzung, daß ϵ_m nicht konstant gleich μ_m^2 ist, sondern daß ϵ_m zwischen μ_m^2 und $(\mu_m^2 - 1) / (\mu_m^2 + 2)$ in dem Maße variiert, in dem die Wechselwirkungskräfte die Absorptionsvorgänge in den Schichten beeinflussen (siehe Abschnitt 4.1). In sehr kleinen Partikeln, in denen fast keine Wechselwirkungskräfte auftreten, ist $\epsilon_m \approx \mu_m^2$; mit zunehmendem Partikeldurchmesser wird auch der Einfluß der MAXWELL-GARNETT'schen Beziehung⁹ steigen und schließlich in dicken Schichten voll wirksam werden. Die Formel (19) nach MAYER und BLANARU⁴³ muß entsprechend abgewandelt werden. Sie lautet dann :

$$\begin{aligned}
 (21) \quad \lambda_{pl}^{\text{Oberfläche}} &= \lambda_{pl}^{\text{Volumen}} \cdot (1 + \epsilon_m)^{1/2} \\
 &= \lambda_{pl}^{\text{Volumen}} ((1 + \mu_m^2)^{1/2} \cdot x \% + (100 - x) \% \\
 &\quad \cdot (1 + (\mu_m^2 - 1) / (\mu_m^2 + 2))^{1/2}) .
 \end{aligned}$$

Für die von SCHLÜTER genannten Effekte ergibt sich damit folgender Zusammenhang : In bezug auf die Wechsel-

wirkungskräfte sind die Schichten, mit denen SCHLÜTER arbeitet, sehr dick, nämlich $300 \text{ \AA}$ bis $450 \text{ \AA}$; die Wechselwirkungskräfte haben deshalb großen Einfluß. Geht man davon aus, daß ihr Anteil ca. 90 % beträgt, so folgt mit Luft als Grenzmedium, daß einer Volumenplasmawellenlänge von $3280 \text{ \AA}$ eine Oberflächenplasmawellenlänge von $3411 \text{ \AA}$ in dünnen Silberschichten zuzuordnen ist. Die entsprechenden Energiewerte betragen 3,78 eV und 3,63 eV. Das heißt : Unter der Annahme, daß die Wechselwirkungskräfte bereits 90 % ihres größtmöglichen Einflusses auf die Plasmawellenlänge erreicht haben, gibt die Formel (21) den Zusammenhang zwischen Volumen- und Oberflächenplasmaverlust richtig wieder.

Aus der Formel (21) resultiert auch, daß ZACHARIAS¹⁴ nicht alle Silberschichtspektren in einen Volumeneffekt und in einen Oberflächeneffekt zerlegen konnte. Denn nur bei groben Kristalliten sind Volumeneffekt und Oberflächeneffekt getrennt zu beobachten, bei feinen Kristalliten ist der Einfluß der Wechselwirkungskräfte so groß, daß beide Effekte ineinander übergehen.

Die Kolloide bieten bei der Untersuchung der verschiedenen Plasmaschwingungen große Vorzüge. Da in den kleinen kolloidalen Partikeln die Wechselwirkungskräfte wesentlich geringer als in den dünnen Schichten sind (siehe Abschnitt 4.2), müssen auch die Volumenplasma-

schwingung und die Oberflächenplasmaschwingung in Kolloiden separat voneinander auftreten. Auf Grund der einfachen Formel (19) von MAYER und BLANARU⁴³ müßte sich der Oberflächeneffekt im gleichen Maße verschieben, wie der Volumeneffekt mit zunehmendem Partikeldurchmesser wandert. Durch den Einfluß der Wechselwirkungskräfte wird die Verschiebung des Oberflächeneffektes jedoch retardiert, so daß mit zunehmender Wechselwirkung die maximale Oberflächenplasmaschwingung fast konstant bleibt (siehe Abschnitt 5). Die Volumenplasmaabsorption nähert sich mit zunehmender Partikelgröße der Oberflächenplasmaabsorption.

In Tabelle 3 wird der Einfluß der Wechselwirkungskräfte auf die Verschiebung des Oberflächeneffektes für Wasser und für Glas als Grenzmedium untersucht. Eine Zuordnung des wirksamen Anteils der Wechselwirkungskräfte zu bestimmten Volumenplasmaanregungen ist noch nicht gesichert. Der Zusammenhang zwischen den die Volumenanregung hervorrufenden Partikeln und dem wirksamen Bruch der MAXWELL-GARNETT'schen Beziehung muß durch weitere Versuchsreihen gefestigt werden. In dieser Arbeit sollte nur gezeigt werden, daß die Oberflächenanregung nicht mit der Volumenanregung variieren kann, wenn die mit zunehmendem Schichtaufbau (Partikel Aufbau) wirksam werden den Wechselwirkungskräfte berücksichtigt werden (das geht aus Tabelle 3 deutlich hervor). Die Oberflächenanregung bleibt annähernd konstant.

T a b e l l e 3 :

Berechnete Maxima der Oberflächenplasmaschwingungen

für Goldkolloide in Quarzglas und in Wasser nach

Formel (21) .

x	Wellenlänge der Volumenplasma- % anregung / Å	Wellenlänge der Oberflächenplas- maanregung in Quarzglas / Å	Wellenlänge der Oberflächenplas- maanregung in Wasser / Å
0	4750	8445	7904
20	5100	8408	7942
40	5500	8356	7977
60	6000	8275	8000
80	6500	8193	8039
100	7200	8143	8136

x gibt den wirksamen Anteil der Wechselwirkungskräfte an. Er beträgt im Massivmaterial 100 %.

7. Zusammenfassung .

Die Absorptionsspektren von Goldkolloiden in Wasser und in Glas sowie die von Silberkolloiden in Glas wurden auf die sie hervorrufenden Mechanismen hin untersucht. Auf Grund dieser Untersuchung ergaben sich vier voneinander differierende Absorptionsbänder A, B, C und D. Daraus folgt für kolloides Gold : Die Bänder A und B beruhen auf der primären Quantensprungsabsorption (direkte Bandübergänge). Und zwar entspricht der das Band A hervor-rufende Übergang dem von JOOS und KLOPFER¹⁸ aus der Temperaturabhängigkeit des Spektrums abgeleiteten ($5 d^{10} 6s - 5 d^{10} 6 p$) - Übergang im Massivmaterial. Der ($5 d^{10} 6 s - 5 d^9 6 s^2$) - Übergang ist dem Band B zuzuschreiben, wie das JOOS und KLOPFER und auch CHRISTENSEN und SERAPHIN²⁷ entgegen der Ansicht EHRENREICH's und PHILIPP's²⁴ getan haben. Da sich das d-Band und das s-Band (im Energieband-schema des Goldes) überlagern, variiert das Absorptions-band B geringfügig mit der Partikelgröße. Die Bänder A und B bleiben - wie zu erwarten - in allen Kolloiden annähernd konstant und entsprechen den von JOOS und KLOPFER zugeordneten direkten Bandübergängen im Massiv-material.

Das Band C kann dagegen nicht auf direkten Bandübergängen basieren. Es wird durch Volumenplasmaanregungen hervorgerufen, deren maximale Frequenz wegen der Bindung

der Elektronen an das Gitter nicht mehr der klassischen Plasmafrequenz entspricht, sondern mit wachsendem Partikeldurchmesser zu größeren Wellenlängen wandert. Im massiven Material existiert das Band C nicht.

Zur Bestimmung der Volumenplasmafrequenz gibt es mehrere Methoden. OTTO¹³ charakterisiert die Frequenz durch das Verschwinden der Dielektrizitätskonstante an dieser Stelle, MAYER und AUFSCHNAITER³⁹ ordnen die Frequenz dem Schnittpunkt der Graphen von n und k als Funktion der Wellenlänge zu. FRÖHLICH und PELZER⁴⁰ sowie STEINMANN¹² geben die Volumenplasmaschwingung durch eine Funktion des negativen imaginären Kehrwertes in Abhängigkeit von der Frequenz wieder.

Diese Formel entspricht der WOLTER'schen Auflockerungsfunktion⁹, in der allerdings die MAXWELL-GARNETT'sche Beziehung $\epsilon = (\omega^2 - 1) / (\omega^2 + 2)$ statt der einfachen Gleichung $\epsilon = \omega^2$, die FRÖHLICH und PELZER ihren Ausführungen zugrunde legten, verwendet wird, damit der Einfluß der Wechselwirkungskräfte in Abhängigkeit von der Partikelgröße zur Geltung kommt. Ebenso ist die von WOLTER berechnete Halbwertsbreite der von MAYER und AUFSCHNAITER auf der Basis von Überlegungen FERRELL's und STERN's angeführten Halbwertsbreite äquivalent. Aus der Übereinstimmung der von FRÖHLICH und PELZER

angegebenen Volumenplasmaverlustfunktion mit der WOLTER'schen Auflockerungsfunktion folgt, daß alle Bänder C, da sie durch die WOLTER'sche Auflockerungsfunktion beschrieben werden, auf den oben charakterisierten Volumenplasmaanregungen beruhen müssen.

Dieser Zusammenhang wird durch die Äquivalenz der von MAYER und BLANARU⁴³ definierten "lamellaren Absorptionsdichte" und der von WOLTER und dem Verfasser¹¹ etwa gleichzeitig angegebenen Funktion $N(d)$ unterstrichen. An Hand der "lamellaren Absorptionsdichte" kann gezeigt werden, daß es sich bei den Meßwerten tatsächlich um eine Volumenplasmaschwingung handelt. Auf Grund der Funktion $N(d)$ kann für jeden Stoff aus der Anzahldichte der vorhandenen Partikel die Volumenplasmafrequenz berechnet werden.

Im Energiebandschema des Goldes ist das Band C Übergängen in der Nähe von Q und L zuzuordnen, die von der Fermigrenze abhängen. Es werden sich ähnliche Prozesse abspielen, wie sie in den von BERNERT und ZACHARIAS³⁸ an Silberlegierungen durchgeführten Untersuchungen beschrieben werden.

Das Band D basiert auf einem Oberflächeneffekt, dessen Frequenz von der Volumenplasmafrequenz abhängt und mit

Hilfe der von MAYER und BLANARU angegebenen Formel berechnet werden kann. Berücksichtigt man auch hier den Einfluß der Wechselwirkungskräfte und setzt für ϵ die MAXWELL-GARNETT'sche Beziehung ein, so läßt sich zum einen erklären, warum trotz der Verschiebung des Volumenplasmaeffektes mit wachsendem Partikeldurchmesser der Oberflächeneffekt annähernd konstant bleibt, zum anderen, warum die beiden Effekte in dünnen Schichten sehr eng beieinanderliegen bzw. ineinander übergehen. Es bedarf allerdings noch einer Reihe weiterer Messungen zur Untermauerung und zur Präzisierung dieser Zusammenhänge.

In Silberkolloiden treten die gleichen Absorptionsbänder auf wie in Goldkolloiden. Die Bänder A' und B' basieren, wie aus den Angaben JOOS' und KLOPFER's für das Massivmaterial hervorgeht, auf einem $(4 d^{10} 5 s - 4 d^{10} 5 p)$ - Übergang und einem $(4 d^{10} 5 s - 4 d^9 5 s^2)$ - Übergang. Es folgen zwei Bänder C₁' und C₂', die durch Volumenplasmaanregungen hervorgerufen werden, und zwei Bänder D₁' und D₂', die auf Oberflächenanregungen basieren müssen. Das Band D₁' läßt sich mit Hilfe der von MAYER und BLANARU angegebenen Formel aus C₂' berechnen.

Auf Grund des von SCHLÜTER³⁷ durchgeführten Vergleichs dünner Silberschichten mit dünnen Goldschichten sowie

mit deren Legierungen folgt, daß die bei $3300 \text{ \AA}$ in Silber auftretende Volumenplasmaanregung in den bei $5200 \text{ \AA}$ in Gold vorhandenen Volumenplasmaeffekt übergeht und ebenso, daß der bei $3,63 \text{ eV}$ sichtbare Oberflächeneffekt in Silber in den bei $2,48 \text{ eV}$ auftretenden Oberflächeneffekt in Gold übergeht. Berücksichtigt man den oben beschriebenen Einfluß der Wechselwirkungskräfte auf die Oberflächenplasmaanregung, so wird deutlich, daß in Kolloiden die Volumenplasmafrequenz und die Oberflächenplasmafrequenz weiter auseinander liegen müssen als in dünnen Schichten, wie es auch aus den Messungen hervorgeht. Denn man kann Schichten und Kolloide nicht einfach miteinander vergleichen, indem man sagt, der Durchmesser des Kolloids entspricht der Schichtdicke des Präparats. Der qualitative Verlauf aber ist - bis auf das Band D - äquivalent, so daß das Kolloidspektrum (ohne Band D) sehr wohl durch das Spektrum einer dünnen Schicht dargestellt werden kann.

Ein Beschichtungseffekt, wie ihn SCHLÜTER¹⁵ beschreibt, tritt in Silber-Gold-Kolloiden nicht auf. Im Gegensatz zu den Erfahrungen und Messungen SCHLÜTER's an dünnen Silber-Gold-Silber-Schichten haben die Silberpartikel bei Kolloiden in Glas keinen Einfluß auf die Goldkolloide und umgekehrt. Das Spektrum eines Silber-Gold-Kolloids in Glas läßt sich aus einem Silberspektrum und einem Goldspektrum superponieren.

8 . Literaturverzeichnis .

1. C. von Fragstein und H. Römer, Z. Physik 151, 54 (1958).
2. G. Mie, Ann. Physik (4) 25, 377 (1908).
3. C. von Fragstein und H. Römer, Z. Physik 151, 54 (1958), S. 64.
4. C. von Fragstein und H. Römer, Z. Physik 151, 54 (1958), S. 67.
5. C. von Fragstein und F.J. Schoenes, Z. Physik 198, 477 (1967).
6. W. Planck, Phys. Z. 15, 563 (1914).
7. B. Pogany, Phys. Z. 17, 251 (1916).
8. H. Wolter, Z. Physik 113, 547 (1939).
9. H. Wolter, Z. Physik 115, 696 (1940).
10. N. Cottin und H. Wolter, Z. Physik 204, 474 (1967).
11. C. Noetzold und H. Wolter, O. Acta 18 (9), 695 (1971).
12. W. Steinmann, Z. Physik 163, 92 (1961).
13. A. Otto, Z. Physik 185, 232 (1965).
14. P. Zacharias, Z. Physik 238, 172 (1970).
15. M. Schlüter, Z. Physik 247, 263 (1971).
16. R. Zsigmondy und P.A. Thiessen, Das kolloide Gold, Leipzig 1925.
17. R.H. Doremus, J. Chem. Phys. 40 (8), 2389 (1963).
18. G. Joos und A. Klopfer, Z. Physik 138, 251 (1954).
19. H. Mayer und M.H. el Naby, Z. Physik 174, 289 (1963).

20. F. Goos, Z. Physik 106, 606 (1937).
21. M. Otter, Z. Physik 161, 163 (1961).
22. H. Römer und C. von Fragstein, Z. Physik 163, 27 (1961).
23. L.G. Schulz, J. Opt. Soc. Am. 44, 359 (1954).
24. H. Ehrenreich und H.R. Philipp, Phys. Rev. 128, 1622 (1962).
25. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Berlin 1936, S. 101 ff.
26. C. Noetzold und H. Wolter, O. Acta 18 (9), 695 (1971), S. 704.
27. N.E. Christensen und B.O. Seraphin, Sol. State Com. 8, 1221 (1970).
28. H.G.F. Winkler, Struktur und Eigenschaften der Kristalle, Berlin 1955, S. 145.
29. O. Madelung, Festkörpertheorie I (Heidelberger Taschenbücher, Band 104), Berlin 1972, S. 87.
30. U. Kreibitz, Z. Physik 234, 307 (1970).
31. O. Madelung, Festkörpertheorie I (Heidelberger Taschenbücher, Band 104), Berlin 1972, S. 90.
32. C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, München 1969, S. 344.
33. N.E. Christensen und B.O. Seraphin, Sol. State Com. 8, 1221 (1970), S. 1222.
34. N.E. Christensen und B.O. Seraphin, Sol. State Com. 8, 1221 (1970), S. 1221.
35. E.O. Kane, Phys. Rev. 146, 558 (1966).
36. N.E. Christensen und B.O. Seraphin, Sol. State Com. 8, 1221 (1970), S. 1224.
37. M. Schlüter, Z. Physik 250, 87 (1972).
38. B. Bernert und P. Zacharias, Z. Physik 241, 205 (1971).

39. H. Mayer und St. Aufschnaiter, Z. Physik 249,
400 (1972).
40. H. Fröhlich und H. Pelzer, Proc. Phys. Soc.
London A 68, 525 (1955).
41. R.A. Ferrell und E.A. Stern, Am. Phys. Soc.
30, 810 (1962).
42. W. Steinmann, Phys. Stat. Sol. 28, 437
(1968).
- 43 H. Mayer und L.D. Blamaru, Z. Physik 249,
424 (1972).
44. H. Mayer und L.D. Blamaru, Z. Physik 249,
424 (1972), S. 436.
45. C. Noetzold und H. Wolter, O. Acta 18 (9),
695 (1971), S. 710.
46. W. Scheunemann und H. Jäger, Z. Physik 265,
441 (1973).
47. K. Ripken, Z. Physik 250, 228 (1972).

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Wolter,
danke ich herzlich für die großzügige Unterstützung,
für zahlreiche, wertvolle Anregungen sowie für sein
stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.
Herrn Prof. Dr. U. Gradmann bin ich für fördernde
Kritik und klärende Diskussionen zu großem Dank ver-
pflichtet.

Lebenslauf.

Ich wurde am 15.7.1939 als Tochter des Landgerichtsrats Herbert Noetzold und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Stiel in Arolsen, Kreis Waldeck geboren.

Nach dreizehnjährigem Schulbesuch studierte ich in Marburg und Wien Mathematik und Physik und bestand 1971 die Diplomhauptprüfung in Physik.

Seit dem 1. Februar 1974 bin ich als Studienrätin zur Anstellung tätig.

Christel Noetzold

